

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"USO DE BROMOCLOROS EN LA DESINCRUSTACION

ACIDA DE LOS OXIDOS EN LOS PROCESOS

DE BROMO Y CLORO"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA  
FRANCISCO OTERVIDES Y VILLALOBOS

M E X I C O - 1971



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**

**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**USO DE INHIBIDORES EN LA DESINCROSTACION  
ACIDA DE OXIDOS EN LOS PROCESOS DE  
MANUFACTURA DE HIERRO Y ACERO**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA**

**1971**

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Enrique Villarreal Domínguez

VOCAL: Manuel F. Guerrero Fernández

SECRETARIO: José Luis Padilla de Alba

1ER. SUPLENTE: Enrique Jiménez Ruiz

2DO. SUPLENTE: Clberto Ramírez Castillo

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Biblioteca de la Facultad de Química

SUSTENTANTE: Francisco Ollervides y Villalobos

ASESOR DEL TEMA: José Luis Padilla de Alba

### A MI PADRE:

Que me formó dándome consejo, orientación y guía, inculcando en mí principios e ideales con el ejemplo de la integridad de su persona.

### A MI MADRE:

Que siempre me dió su amor y ternura, y en quien encontré apoyo, consuelo en mis errores y felicidad y alegría en mis aciertos.

### A MIS HERMANOS:

Rafael, Carmen, Cuauhtémoc y Genoveva, deseando que el vínculo de la hermandad y de compenetrismo se estreche más entre nosotros día con día.

A MI ESPOSA:

Que con amor y cariño me ha brindado toda la felicidad que un hombre puede llegar a desear.

A MIS HIJOS:

Francisco José y Alejandro Fabián, con el deseo de que logren en la vida sus más caros anhelos.

Al Ingeniero Químico, José Luis Padilla de Alba, profesionista intachable, maestro ejemplar y compañero insustituible.

A todos mis maestros que me participaron de sus conocimientos y me orientaron en el maravilloso mundo del saber.

A mis familiares, en quienes siempre he encontrado aliento y afecto.

A mis amigos, por compartir conmigo tantos días de alegrías y de tristezas.

A todas aquellas personas que me ayudaron en la elaboración de esta tesis.

## INDICE

|   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| Introducción  | 1             |
| CAPITULO I  |               |
| <u>Análisis del Problema</u>                                  | 4             |
| Desincrustación por medio de ácidos.                          | 4             |
| Procesos de Formación de la Incrustación.                     | 6             |
| Acción del Acero sulfúrico.                                   | 8             |
| Acción del Acero marítico.                                    | 9             |
| Herrumbre.  | 10            |
| Depósitos de Calcio.  | 11            |
| CAPITULO II   |               |
| <u>Procesos de Desincrustación Inhibida</u>                   | 13            |
| Preparación y Limpieza del metal antes de la desincrustación. | 13            |
| Desincrustación Ácida (Operación del baño desincrustante).    | 14            |
| Ácidos.   | 20            |
| Temperatura   | 23            |
| Sulfato.  | 25            |
| Tiempo.   | 25            |
| Agitación.  | 27            |

|  |    |
|--|----|
| Tratamiento del metal desincretizado.  | 29 |
| Para evitar que se oxide.  | 30 |
| Para prepararlo para su pintado.   | 30 |
| Para limpiarlo convenientemente para su galvanizado, en caliente.                                      | 31 |
| Para mantenerlo en condiciones limpias antes de estriarlo o cromarlo.                                  | 31 |
| Para recubrirlo antes de troquelarlo.  | 32 |
| Análisis de Rhos desincretizantes.   | 33 |
| <b>CAPITULO III</b>  | 44 |
| <b>Inhibidores</b>   | 45 |
| ¿Qué es un inhibidor y cuál es su valor real?  | 45 |
| La desincretización del acero y el comportamiento de los inhibidores como una reacción electroquímica. | 46 |
| Serie Galvánica.   | 50 |
| Potencial de equilibrio existente entre un metal y sus iones en solución.                              | 56 |
| Potencial estándar de Oxido-Reducción.   | 57 |
| Factores importantes para que una celda galvánica opere al 100% de eficiencia.                         | 59 |
| Inhibición.  | 59 |
| Efecto de la inhibición.   | 61 |
| Causa de la inhibición.  | 61 |
| ¿Qué tan rápido sucede una corrosión?  | 62 |
| Polarización.  | 65 |

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| Inhibidores Orgánicos e Inorgánicos.           | 71            |
| Ventajas en el uso de inhibidores.             | 76            |
| Resultados al ahorrar metal.                   | 76            |
| Resultados al ahorrar ácido.                   | 77            |
| Ventajas al reducir la formación de hidrógeno. | 77            |
| <b>CAPITULO IV</b>                             | 78            |
| <u>Tablas</u>                                  | 79            |
| <b>CAPITULO V</b>                              | 83            |
| <u>Conclusiones</u>                            | 84            |
| <b>CAPITULO VI</b>                             | 85            |
| <u>Bibliografía</u>                            | 86            |

"I N T R O D U C C I O N"

En los procesos de manufactura del hierro y acero, estos materiales son trabajados a elevadas temperaturas, al enfriarse en la superficie se les forman capas de óxido que generalmente reciben el nombre de "incrustaciones".

Para remover estas incrustaciones, se emplean ácidos en soluciones diluidas, a esta operación se le conoce como: "proceso de desincrustación".

Aunque la desincrustación es una operación esencialmente de la industria del acero, su desarrollo fue más bien empírico que científico, pues el no tomar en cuenta la química de los procesos originó el empleo de métodos inadecuados e inexactos.

Con el desarrollo científico y el estudio metódico de la desincrustación, hicieron su aparición substancias selectivas, llamadas inhibidores que originaron una nueva era en los procesos de desincrustación.

"C A P I T U L O II"

## ANÁLISIS DEL PROBLEMA

### DESINCRUSTACIÓN POR MEDIO DE ACÍDOS.

Desincrustación es por definición la limpieza de superficies metálicas al sumergirlas en soluciones diluidas de ácidos.

En la industria del hierro, el término desincrustación se refiere al hecho en el que se sumergen metales en soluciones ácidas, con el objeto de remover óxidos e incrustaciones formadas. A este mismo proceso se le designa con otros nombres y se usa para remover otras capas del metal aparte de incrustaciones, tales como herrumbres, recubrimientos de un metal con otro e incrustaciones de sales de calero en calderas, cambiadores de calor, radiadores de automóviles, etc. Mientras que los óxidos de metales y los recubrimientos delgados de un metal con otro son removidos tanto de metales no ferrosos como de metales ferrosos, en el tratamiento de la desincrustación de éstos últimos es donde los inhibidores selectivos han tenido un efecto más marcado.

En el pasado y aún actualmente, el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) debido a su bajo costo, su alto punto de ebullición y su disponibilidad, ha sido el más empleado en casi la totalidad de las desincrustaciones de acero simple y acero de bajo contenido de carbón, (que representan el grueso del tonelaje del material desincrustado). Pero debido a ciertas medidas tales como las regulaciones sobre la contaminación, así como a la mayor velocidad de reacción con óxidos e

incrustaciones y su facilidad de regeneración, el ácido clorhídrico (HCl) ha empezado a tener una gran importancia en los procesos metalúrgicos. Para remover la incrustación y lograr superficies brillantes en aceros inoxidables y otras aleaciones, se emplea con más frecuencia, el ácido muriático solo o en combinación con ácido sulfúrico; sin embargo también se emplean ácidos como el sulfúrico, el acético, el cítrico, el oxálico, el tartárico y el fórmico, así como el amónico, el acético, el cítrico, el oxálico, el tartárico y el fórmico, así como el bisulfuro de amonio y el bisulfato de sodio y en ocasiones con fluorhídrico.

El proceso de desincrustación se lleva a cabo generalmente al sumergir

grandes cantidades de material en los baños desincrustantes empleando para esto tanques apropiados, aunque se puede lograr el mismo efecto si el baño desincrustante es atomizado, viendo o escurrido sobre el material por trabajar, o si este material fuese pasado a través de baños de ácido como en el proceso continuo de desincrustación de acero.

La desincrustación no está limitada solo al campo de la metalurgia, pues

de hecho es una herramienta sumamente valiosa en muchas industrias tales como en la petrolera, donde se usa en la limpieza de incrustaciones y productos de corrosión en oleoductos, en ingenios azucareros, se emplea en la limpieza de calderas, molinos y equipo de refinamiento que deben ser limpiados periódicamente para que puedan trabajar eficientemente.

El proceso de desincrustación se puede subdividir en dos grandes cat-

gorías que son: uso en la metalurgia y acerías y uso en la limpieza química.

Los ácidos que se emplean en la desincrustación no sólo remueven la incrustación de la base metálica, sino que una cantidad considerable es desperdiada al disolver esta misma base metálica. Para prevenir esto, se utilizan substancias inhibidoras. No se puede dar una explicación sobre el proceso de desincrustación, ya sea en sistemas intermitentes o en sistemas continuos a alta velocidad, si no se entiende bien el proceso de formación de la incrustación.

#### Proceso de Formación de la Incrustación.

El hierro y sus aleaciones son calentados antes de ser vaciados, forjados o rolados en caliente. En el proceso de vaciado, el metal es calentado a una temperatura superior a la de su punto de fusión y luego vertido en moldes.

Para los procesos de forjado y rolado, el metal se calienta a una temperatura abajo de su punto de fusión, generalmente en hornos abiertos donde el oxígeno de la atmósfera del horno se combina con el metal caliente para formar óxidos de hierro y los elementos de la aleación. Al enfriarse estos óxidos, forman un revestimiento de capas duras generalmente negras, que se adhieren al metal; esta capa recibe el nombre de incrustación, óxido magnético, incrustación de moltienda, incrustación de rolado, incrustación de forja, etc.

La formación de estas capas ocurre frecuentemente en acerías, en vagones, en hogar terminada, en barra, en alambre, en solera, en varilla, en tubo, etc., y el uso de operaciones de desincrustación, es frecuente.

La incrustación debe ser removida y el metal deberá quedar totalmente limpio cuando se le prepara para ser galvanizado, cromado, etc.

La incrustación es generalmente frágil y quebradiza, se expande menos que el hierro que la forma y se agrieta al enfriarse. No es uniforme en composición debido a la variación de la cantidad de oxígeno existente en las capas de incrustación como se puede apreciar en la Figura # 1.

La incrustación está compuesta de varias capas diferentes:

A. Capa exterior. - Generalmente la más rica en oxígeno de composición, aproximada  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con cerca de 30% de  $\text{O}_2$  en peso.

B. Capa media superior. - Con una composición aproximada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y con cerca de 28% de  $\text{O}_2$  en peso.

C. Capa media inferior. - Con una composición aproximada de  $\text{FeO}$  y con cerca de 22% de  $\text{O}_2$  en peso.

D. Capa inferior. - Con una composición de óxido y metal conteniendo la menor cantidad de oxígeno que las otras capas.

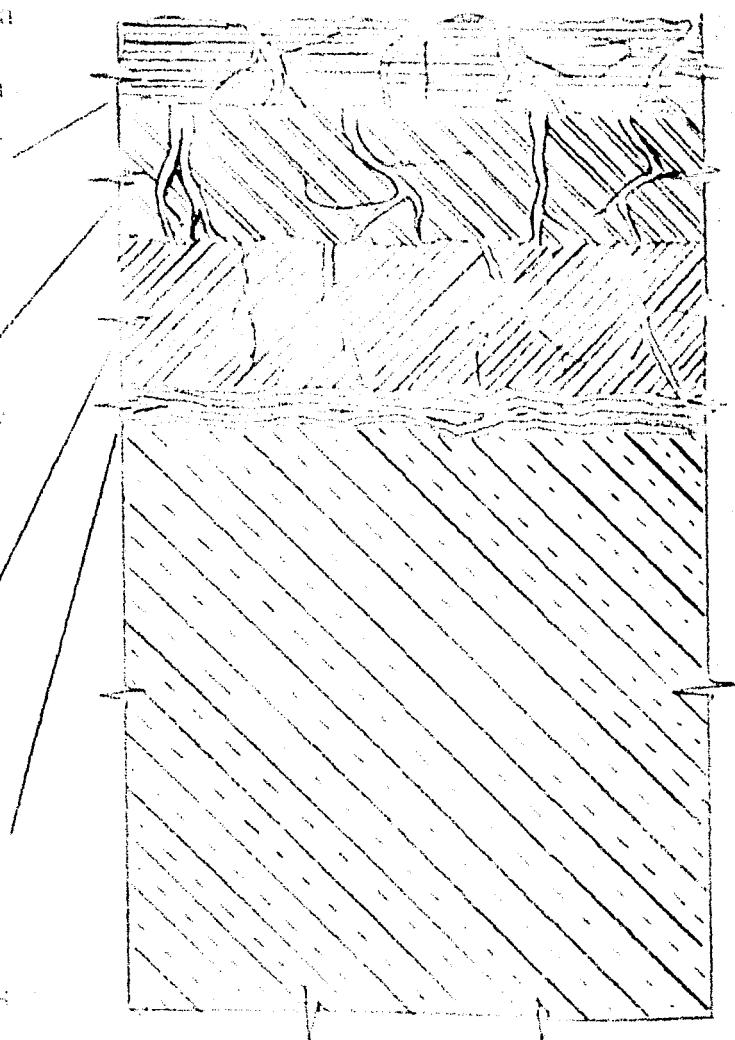


Figura # 1

¿Cuál es la acción de los ácidos sobre estas capas?

### Acción del Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )

Las capas exteriores, conteniendo la mayor cantidad de oxígeno son prácticamente insolubles en soluciones diluidas de ácido sulfúrico, que son las más empleadas en los procesos de desincrustación, pero afortunadamente el gran número de fisuras y grietas existentes en las capas de la incrustación, permiten que el ácido penetre a las capas inferiores que son las que contienen menor cantidad de oxígeno (aunque también llegan al metal). Debido a que estas capas son más solubles en el ácido, se disuelven rápidamente ocasionando que gran parte de la incrustación caiga en forma de costras u hojuelas. Como el metal mismo es atacado por el ácido, se producen burbujas de hidrógeno que al subir por la solución ejercen una acción que remueve y que empuja estas hojuelas o costras de incrustación alejándolas de la superficie del metal.

El hierro y el acero son caros. Surge la pregunta sobre qué será posible hacer para ahorrar estos materiales cuando se forma una atmósfera tan corrosiva al remover la incrustación y obtener un material apropiado para el trabajo.

Afortunadamente, ya fin de resolver este problema, existen substancias que han probado ser muy valiosas en la manufactura de aceros de alta calidad. Estas substancias se añaden al ácido diluido a fin de retardar la acción de éste sobre la base metálica y son conocidas industrialmente como retardadores o inhibidores.

Aunque la palabra inhibición no se debe tomar como la de una acción retar-

9

dadora para remover la incrustación, ya que esto no sucede cuando el inhibidor se usa apropiadamente. Sin embargo, si tienen una acción retardadora ya que llega a frenar considerablemente la acción del ácido sobre la base metálica.

Si toda la incrustación fuera aflojada a un tiempo y el metal fuese inmediatamente sacado de la solución desincrustante, habría poco ataque del ácido al metal y no habría necesidad del uso de un inhibidor. Pero esto no ocurre, ya que la incrustación es removida de unas partes de la superficie más rápidamente que otras, al usar ácido no inhibido, éste ataca inmediatamente picando las áreas expuestas del metal antes que el total de incrustación pueda ser removido del resto de la superficie.

#### Acción del Ácido Muriático (HCl).

Cuando se usa ácido muriático, su acción es similar a la del ácido sulfúrico, excepto en que todas las incrustaciones son más solubles y algunas de ellas pueden ser disueltas o removidas del todo por el hidrógeno que se forma.

En todo el mundo el ácido clorhídrico gana adeptos día a día, ya que muchas plantas tienen o están acondicionando su equipo para usar este ácido, puesto que existen inhibidores selectivos para él.

Los ácidos también se utilizan para remover otros recubrimientos aparte de incrustaciones.

El herrumbre es el recubrimiento que con mayor frecuencia se encuentra y

el proceso para removerlo se le designa simplemente como "removimiento de herrumbe".

### Herrumbe.

La herrumbe es un óxido de fierro hidratado,  $\text{Fe(OH)}_2$  es más soluble en ácidos: sulfúrico, muriático y fosfórico que las incrustaciones de fierro y acero y por lo tanto los recubrimientos de herrumbe son removidos más fácilmente por disolución que por la acción del hidrógeno como pasa en la desincrustación.

La herrumbe se remueve más en productos terminados que en aquéllos de las acerías y el objeto de removerla es para evitar el ataque de la corrosión que puede llegar a consumir todo el metal y más específicamente para poder aplicar manos de pinturas o recubrimientos protectores.

La herrumbe a diferencia de la incrustación continúa progresando en forma efílica y si no se remueve y los agentes que la causan no se destruyen, continuará formándose indefinidamente aún debajo de recubrimientos de pintura y aceite.

Para remover la herrumbe generalmente se emplean soluciones selectivas. Cuando se trabaja sobre grandes estructuras, tales como cascos de barcos, puentes, etc., que por su tamaño o por su gruesa incrustación son difíciles de limpiar con estas soluciones, la herrumbe se remueve por medio de chorros de arena o por pequeñas partículas disipadas a presión.

### Depositos de Calcio.

En calderas, condensadores, cambiadores de calor, máquinas de lavado de botellas, botes, etc., se forman capas al depositarse calcio y magnesio que trae consigo el agua caliente que aquí se emplea. Estas capas están formadas principalmente de carbonatos y sulfatos de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y ( $\text{CaSO}_4$ ) siendo los primeros más solubles que los segundos.

La solución más empleada para disolver estas capas es la de ácido murístico ( $\text{HCl}$ ) sin calentar.

El uso de ácidos para remover capas de óxidos y herrumbre del hierro y acero y de sales de calcio se ha mencionado. Asimismo, las soluciones ácidas provienen de un medio rápido y económico para remover recubrimientos de un metal en otro, tal como cinc en acero (acero galvanizado), en donde se emplean ácidos sulfúrico o murístico.

Con esta breve introducción sobre los principales usos de ácidos para remover recubrimientos indeseables de metales ferrosos en particular, el proceso de desinrustación inhibida se investigará a continuación.

"C A P I T U L O III"

## PROCESOS DE DESINCRUSTACION INHIBIDA

El proceso de desincrustación puede dividirse en cuatro partes:

Preparación y Limpieza del metal.

Desincrustación Acida.

Tratamiento del metal desincrustado.

Ánálisis de baños desincrustantes.

### PREPARACION Y LIMPIEZA DEL METAL ANTES DE LA DESINCRUSTACION

El propósito de limpieza del metal es el de quitar cualquier substancia que pueda impedir que el ácido desincrustante entre en contacto con la superficie de incrustación. La substancia que generalmente se encuentra es aceite, aunque a veces parte de la superficie puede estar cubierta de pintura o residuos de pintura que deberán ser removidos.

Los aceites pueden ser removidos con solventes que son volátiles y dejan una pequeña película que no es perjudicial generalmente. Estos solventes pueden ser aplicados por métodos convencionales y limpiados con trapos limpios, o el metal puede ser desengrasado por inmersión en solvente o en vapores de solvente, que al final dejan al metal libre de aceite, (aunque no del todo libre de partículas de tizne o suciedad que son mantenidos en la superficie por la película de aceite). La limpieza con solventes es relativamente cara.

Las películas de pintura pueden ser eliminadas en soluciones fuertemente

causticas y los aceites en soluciones de agentes alcalinos y emulsificantes. Los agentes alcalinos removedores de pintura y aceite se usan generalmente en soluciones hirviendo que contienen desde algunos centímetros cúbicos por litro de los detergentes removedores de aceites hasta muchos gramos por litro de soda cáustica para remover la pintura.

La pieza que se va a limpiar deberá ser sumergida en la solución hirviendo contenida en un tanque de acero hasta que se complete la limpieza y posteriormente se lavará con agua limpia lo suficientemente bien como para remover los alcalies que si son llevados al baño de ácido desincrustante pueden neutralizarlo y desperdiciar parte de él.

La limpieza alcalina es relativamente barata y deberá usarse cuando la limpieza antes de la desincrustación sea requerida más o menos regularmente.

### DESINCROSTACION ACIDA

Una vez que se ha considerado lo que se le debe hacer al acero a fin de que pueda ser desincrustado, consideremos ahora la desincrustación acida.

#### Acidos.

Para la desincrustación de metales ferrosos, se emplean los siguientes ácidos: sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), nítrico ( $HCl$ ), fosfórico ( $H_3PO_4$ ), nítrico ( $HNO_3$ ) y fluorhídrico ( $HF$ ), siendo el ácido sulfúrico el que se usa de una manera casi exclusiva en la gran mayoría de las industrias donde se efectúan desincrustaciones.

Equipos. Para la desinrustación de metales ferrosos, se emplean los siguientes equipos: para el enjuague en frío o caliente tanques construidos de acero de placa suave o madera; para almacenaje de ácidos empleados en la desinrustación, no se pueden utilizar tanques de acero ordinario. Para contener el ácido sulfúrico, muriático, fluorhídrico y fosfórico, temporalmente se pueden emplear tanques de madera, pero para equipos permanentes se emplean tanques de acero especiales que resisten determinado tipo de ácido.

En la siguiente tabla se da una relación de materiales que resisten a los diferentes ácidos y con los cuales se deberán constituir los serpentines de calentamiento.

TABLA # 1

|                                | Plomo | Hule | Acero Inoxidable | Ladrillo | Madera Temporalmente |
|--------------------------------|-------|------|------------------|----------|----------------------|
| Sulfúrico $H_2SO_4$            | X     | X    | -                | X        | X                    |
| Muriático HCl<br>(Clorhídrico) | -     | X    | -                | X        | X                    |
| Fosfórico $H_3PO_4$            | X     | X    | X                | X        | X                    |
| Fluorhídrico HF                | X     | X    | -                | -        | X                    |
| Nítrico $HNO_3$                | -     | -    | -                | X        | -                    |

El tanque de desinrustación construido con el material apropiado, deberá ser equipado en la parte inferior con un sistema de drenaje para un vaciado rápido.

y para poder ser limpiado fácilmente, serpentines de calentamiento o cualquier otra fuente de calor, agua para diluir el ácido y para lavar el tanque vacío y proveer equipo para la introducción del ácido en el baño.

El agua como ya es sabido nunca deberá ser añadida a ácidos fuertes. Aún cuando se añade ácido sulfúrico concentrado al agua, la reacción es exotérmica, generándose suficiente calor como para hacer hervir y aventar el ácido, para añadir el ácido al baño se pueden emplear tuberías de plomo o de acero que van del tanque de almacenamiento del ácido al baño desincrustante.

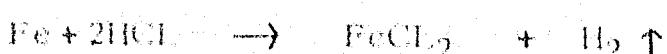
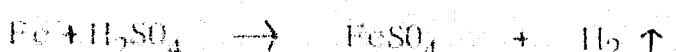
Es aconsejable incluir un tanque pequeño donde se pueda medir la cantidad de ácido que se añade a cada baño desincrustante el que puede estar construido de acero suave al que no lo ataque el ácido sulfúrico concentrado.

En los lugares donde se efectúan desincrustaciones, hay formación de vapor y fumarolas de ácido que escapan al aire, por lo que se debe proveer de una amplia ventilación, así como el uso de aire caliente y de ductos de escape localizados convenientemente, sobre o cerca de los tanques para limpiar la atmósfera del lugar.

El tipo de charolas (racks) en donde el trabajo es colocado para la inmersión a los baños, dependerá del tipo de trabajo y del volumen de la producción.

Equipo apropiado construido de bronce resistente al ácido o de otros metales se puede obtener de las casas especializadas.

En el proceso desincrustante, se genera hidrógeno, al efectuarse cualquiera de las siguientes reacciones.



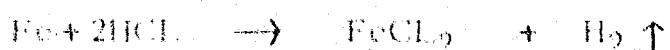
Por lo tanto si el material a tratar es por ejemplo: cubetas y éstas son acomodadas con la base hacia arriba, el gas se acumularía dentro, forzando al ácido hacia abajo e impidiendo la acción desincrustante en las áreas donde haya quedado atrapido el hidrógeno, por lo tanto el acomodo de estos materiales deberá ser hecho siempre con la base hacia abajo para que el gas pueda escapar, los materiales de diseño complicados deberán ser acomodados de tal manera que no se formen bolsas de gas.

A fin de reducir el tiempo de manufactura y de traslado se deberán proveer de polipastos y grúas apropiadas para poder pasar el material de un baño al otro.

Para lugares en donde la producción sea grande, se puede instalar equipo mecánico que pueda cambiar el material trabajado de tanque a tanque sumergiéndolo en ácidos y enjuagues. En los molinos de acerías de rollos de acero rolado en caliente, éste se adapta muy bien para hacer una limpieza continua.

Los rollos de acero rolado en caliente, se hacen y se pasan primero a través de un quebrador de incrustación, después pasa a través de dos o más tubos que contienen ácido sulfúrico caliente, se saca por medio de una corriente de aire, se

En el proceso desincrustante, se genera hidrógeno, al efectuarse cualquiera de las siguientes reacciones:

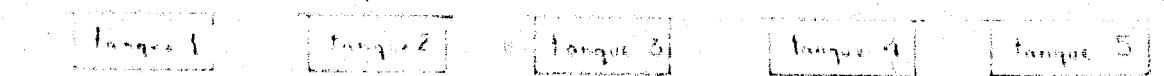


Por lo tanto si el material a tratar es por ejemplo: cubetas y éstas son acomodadas con la base hacia arriba, el gas se acumulará dentro, forzando al ácido hacia abajo e impidiendo la acción desincrustante en las áreas donde haya quedado atrapado el hidrógeno, por lo tanto el acomodo de estos materiales deberá ser hecho siempre con la base hacia abajo para que el gas pueda escapar, los materiales de diseño complicados deberán ser acomodados de tal manera que no se formen bolsas de gas.

A fin de reducir el tiempo de manufactura y de traslado se deberán proveer de polipastos y grúas apropiadas para poder pasar el material de un baño al otro.

Para lugares en donde la producción sea grande, se puede instalar equipo mecánico que pueda cambiar el material trabajado de tanque a tanque sumergiéndolo en ácidos y enjuagues. En los molinos de acerías de rollos de acero rolado en caliente, éste se adapta muy bien para hacer una limpieza continua.

Los rollos de acero rolado en caliente, se hacen pasar primero a través de un quebrador de incrustación, después pasa a través de dos o más tubos que contienen ácido sulfúrico caliente, se saca por medio de una corriente de aire, se



Tanques con sistema de riego y drenaje para aguas pluviales y propiedades finas.

Figura n° 2

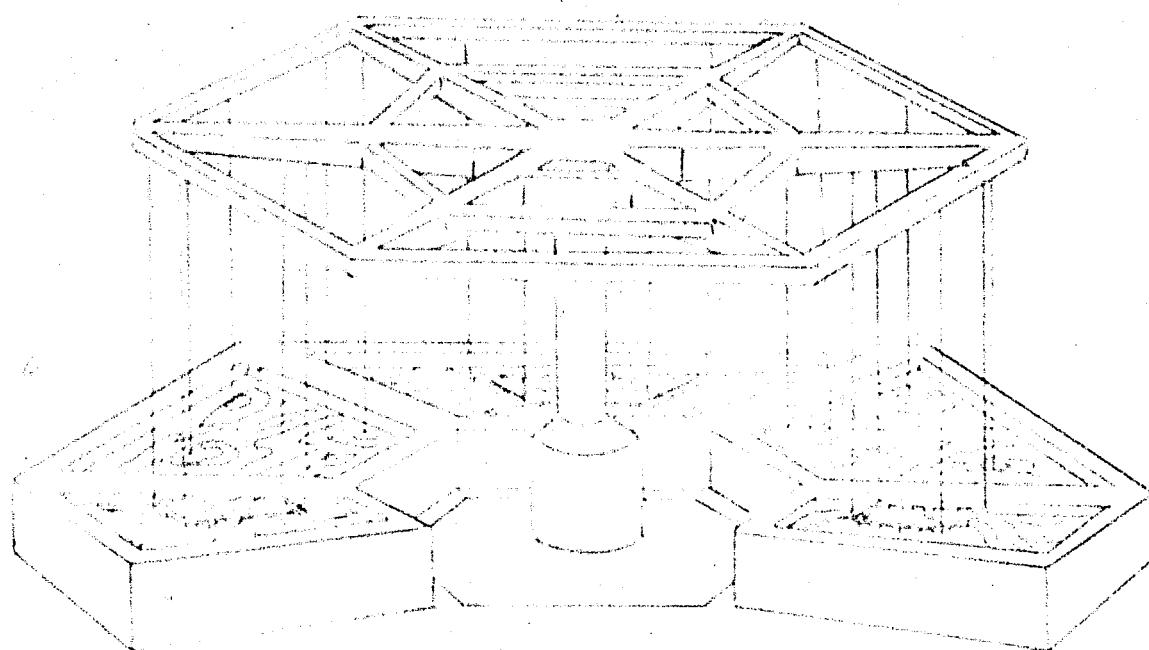


Figura n° 3

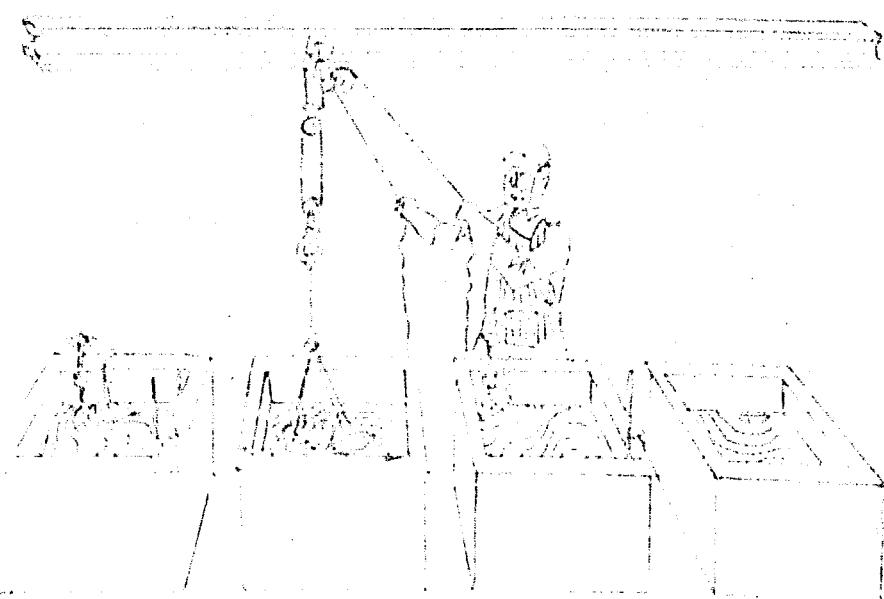


Figura n° 4

aceita y se vuelve a enrollar; El poder romper la incrustación mecánicamente, el uso de rodillos de presión, de cepillos rotatorios y el uso de ácido caliente y concentrado hace posible la desincrustación y el rolado en caliente en un tiempo bastante corto. (Figura # 5).

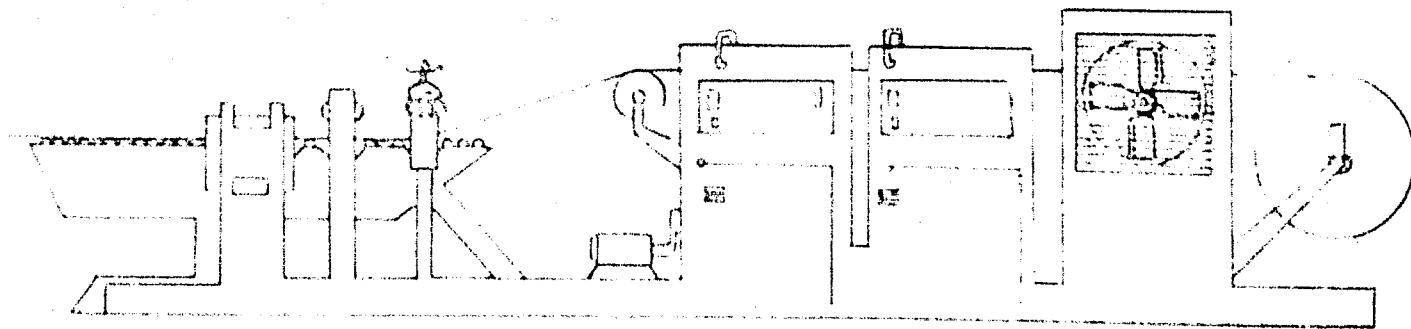


Figura # 5

También se puede disponer de equipo semi-contínuo en donde la tira de metal por tratarse se pasa por dos o más tanques largos que contienen ácido. (Figura # 6).

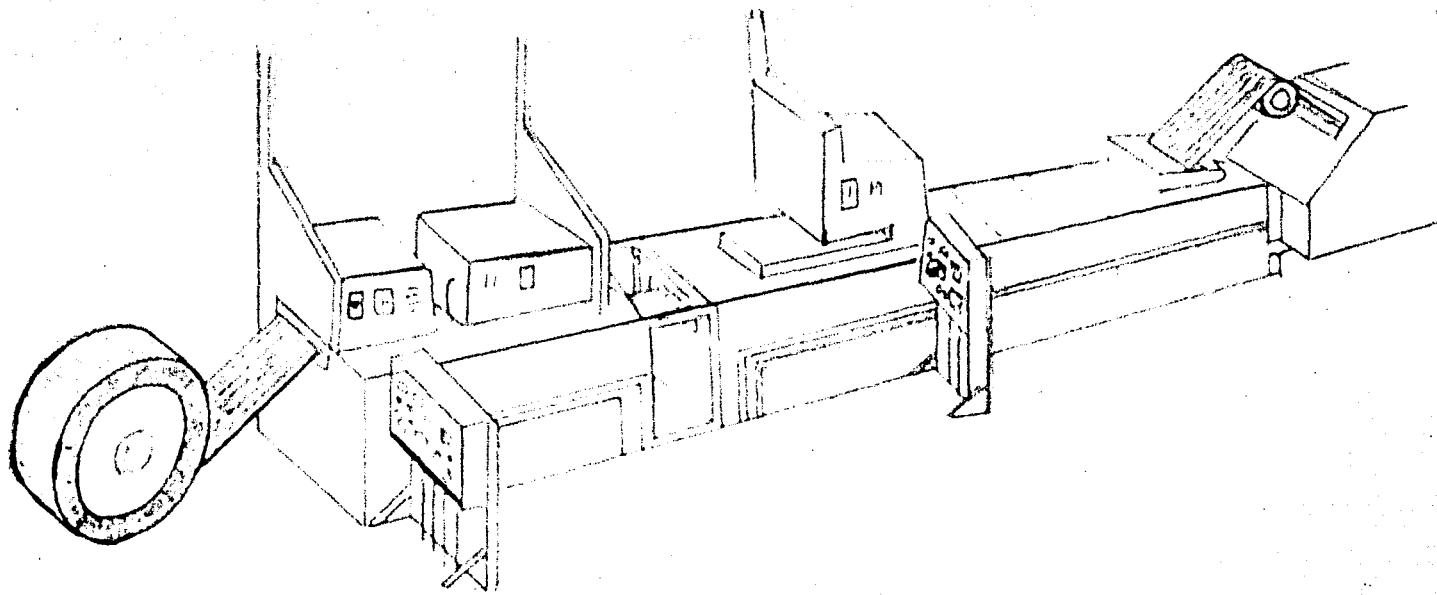
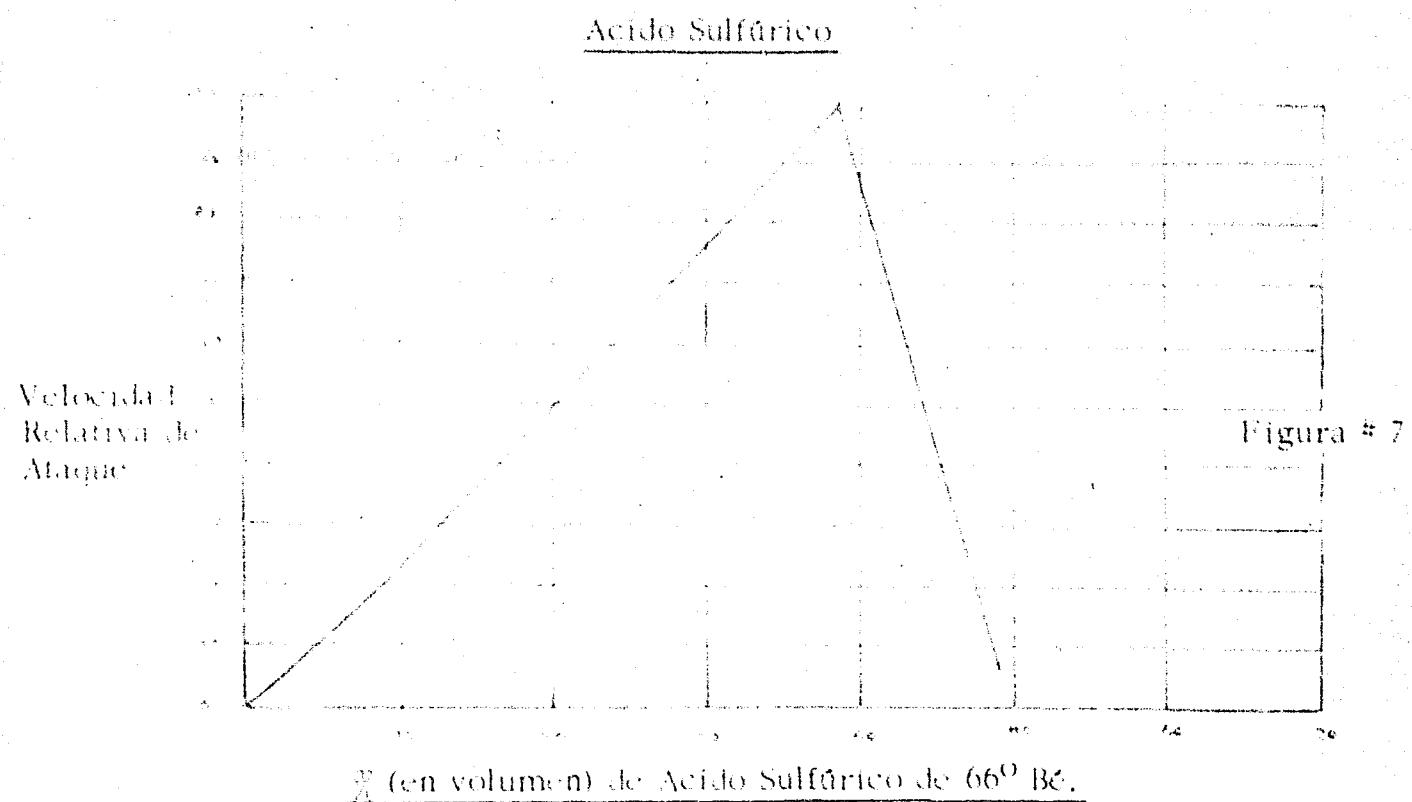


Figura # 6

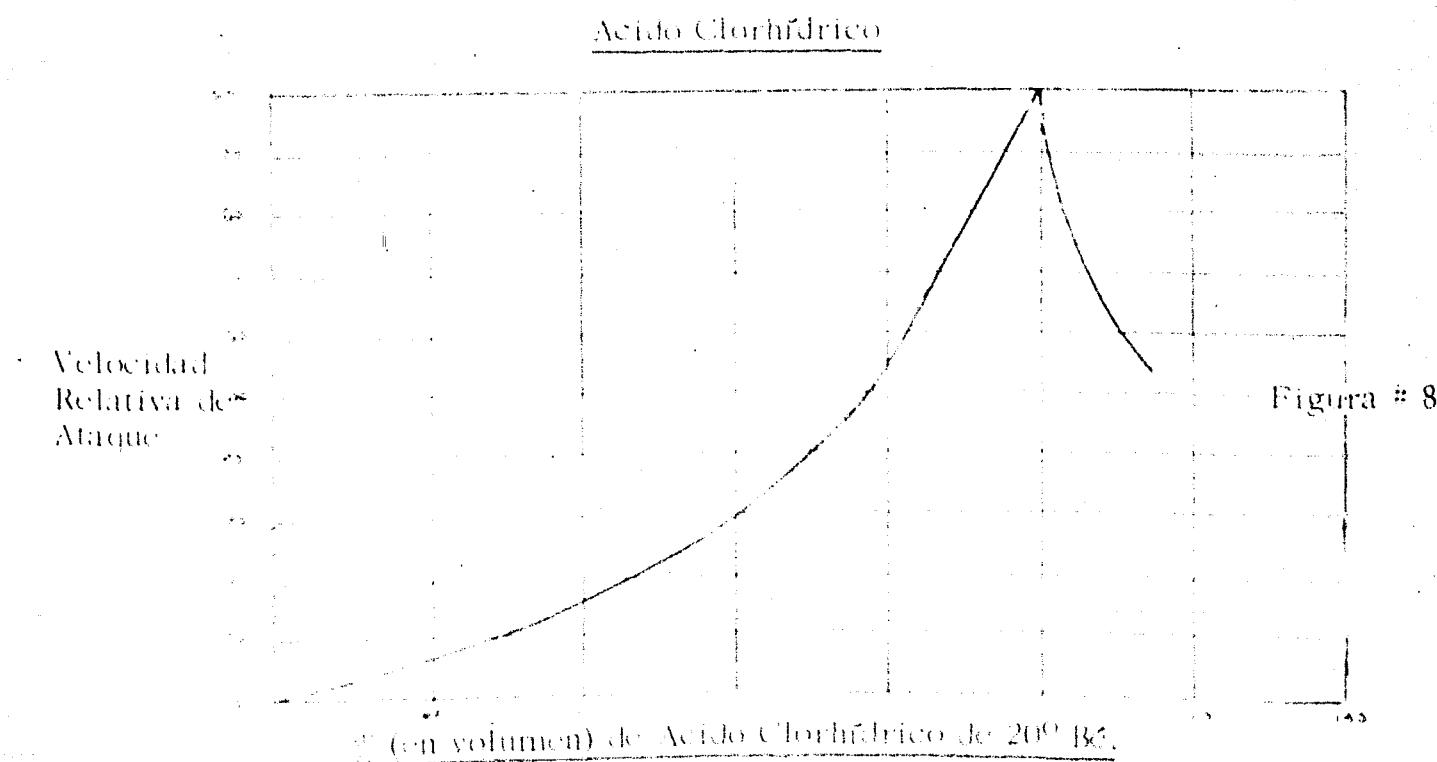
#### Operación del Baño Desincrustante.

Acido. - El acido sulfúrico concentrado no ataca el acero ni remueve la incrustación, deberá por lo tanto diluirse con agua antes de ser empleado.

Intensidad de ataque a varias concentraciones y a 500°C. de temperatura (sobre acero).



% (en volumen) de Acido Sulfúrico de 66° Be.



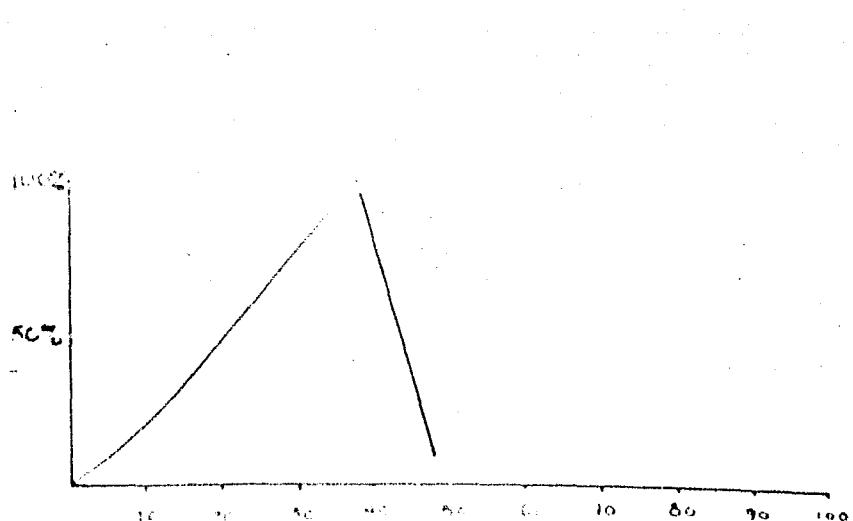
% (en volumen) de Acido Clorhídrico de 20° Be.

De lo anterior se ve que a una temperatura de  $49^{\circ}\text{C}$ , el ácido sulfúrico concentrado no ataca al acero y hasta que se diluye con un volumen aproximadamente igual de agua, se nota una acción apreciable.

La actividad del ácido aumenta en poder con un máximo de ataque cuando el ácido está a 40% de concentración al aumentar esta concentración, el ataque disminuye rápidamente.



Figura # 8 (a)



% en volumen de Ácido Sulfúrico de  $66^{\circ}\text{Bx}$ .

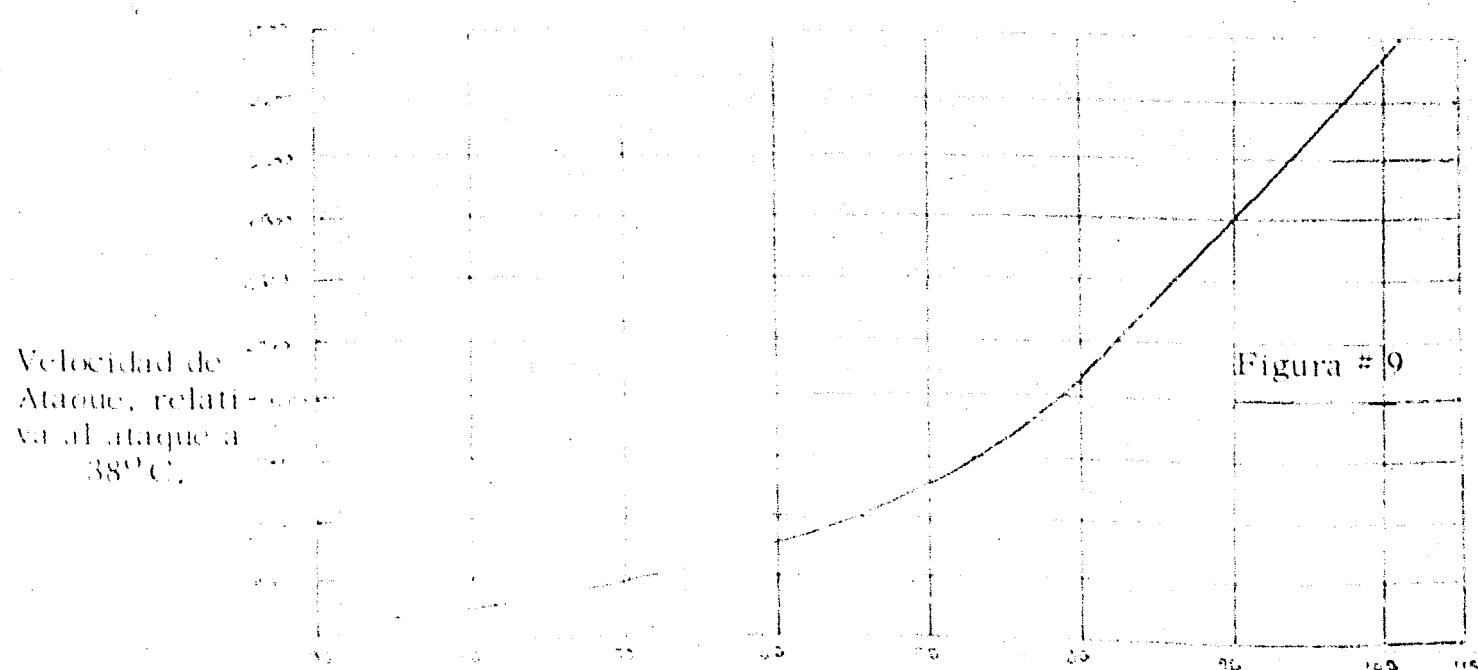
Figura # 8 (b)

Los baños desincrustantes se emplean generalmente entre los rangos de 2% a 20% en volumen de ácido sulfúrico 66° Beaume o su equivalente en otros grados comerciales y no a su poder máximo que es el de su mayor actividad a 38% de concentración.

A mayor viscosidad del baño, mayores serán las pérdidas y al haber un mayor desperdicio de ácido se disminuye el eficiente uso, éste a concentraciones altas.

#### Temperatura.

Mientras que la actividad de la solución ácida dentro del rango usual de desincrustación es proporcional a su concentración, la actividad de un baño de desincrustación también se ve fuertemente afectada por su temperatura. (Figura # 9).



Velocidad de ataque del Ácido Sulfúrico al 5% por volumen y de 66° Bé, en acero a diferentes temperaturas.

La tendencia reciente hacia una desincrustación más rápida a temperaturas y concentraciones menores aún en los procesos no continuos ha ocasionado el uso de inhibidores más débiles y solubles que contienen un alto porcentaje de agentes de superficie (surfactantes).

Anteriormente en una desincrustación con ácido sulfúrico se empleaba un inhibidor potente a  $82^{\circ}$  a  $84^{\circ}$  C., actualmente estos baños se operan a  $70^{\circ}$  C. o menos usando un inhibidor más débil. Esto ha redundado en beneficio de la calidad del acero (con alto contenido de carbón) debido a que los baños usados a estas bajas temperaturas no requieren la adición de cloruro de sodio que anteriormente se empleaba para mejorar la acción inhibidora y para eliminar las zonas picadas o quemadas. Este cloruro de sodio interfiere con ciertos procesos regenerativos del ácido sulfúrico en los baños desincrustantes.

En las reacciones de desincrustación, se pueden formar productos secundarios que tienen pobre o nula acción inhibidora debido a la formación de hidrógeno naciente en la reacción.

Inhibidores no estables pueden formar por descomposición productos; insolubles, aceitosos o alquitranados, los que no sólo ensuciarán el material que se está desincrustando al sacar a éste del baño, sino que pueden interferir seriamente en la regeneración del ácido empleado.

Cuando en una desincrustación se requieran condiciones especiales como son altas temperaturas, altas concentraciones de ácido, y que haya altos contenidos de

sales de hierro, es muy importante el poder seleccionar al inhibidor adecuado que se adapte a estas condiciones tan severas.

#### Sulfato.

Un baño desincrustante fresco a una temperatura determinada continuará removiendo la incrustación de un acero en el mismo tiempo, sin embargo los baños desincrustantes no se mantienen frescos,

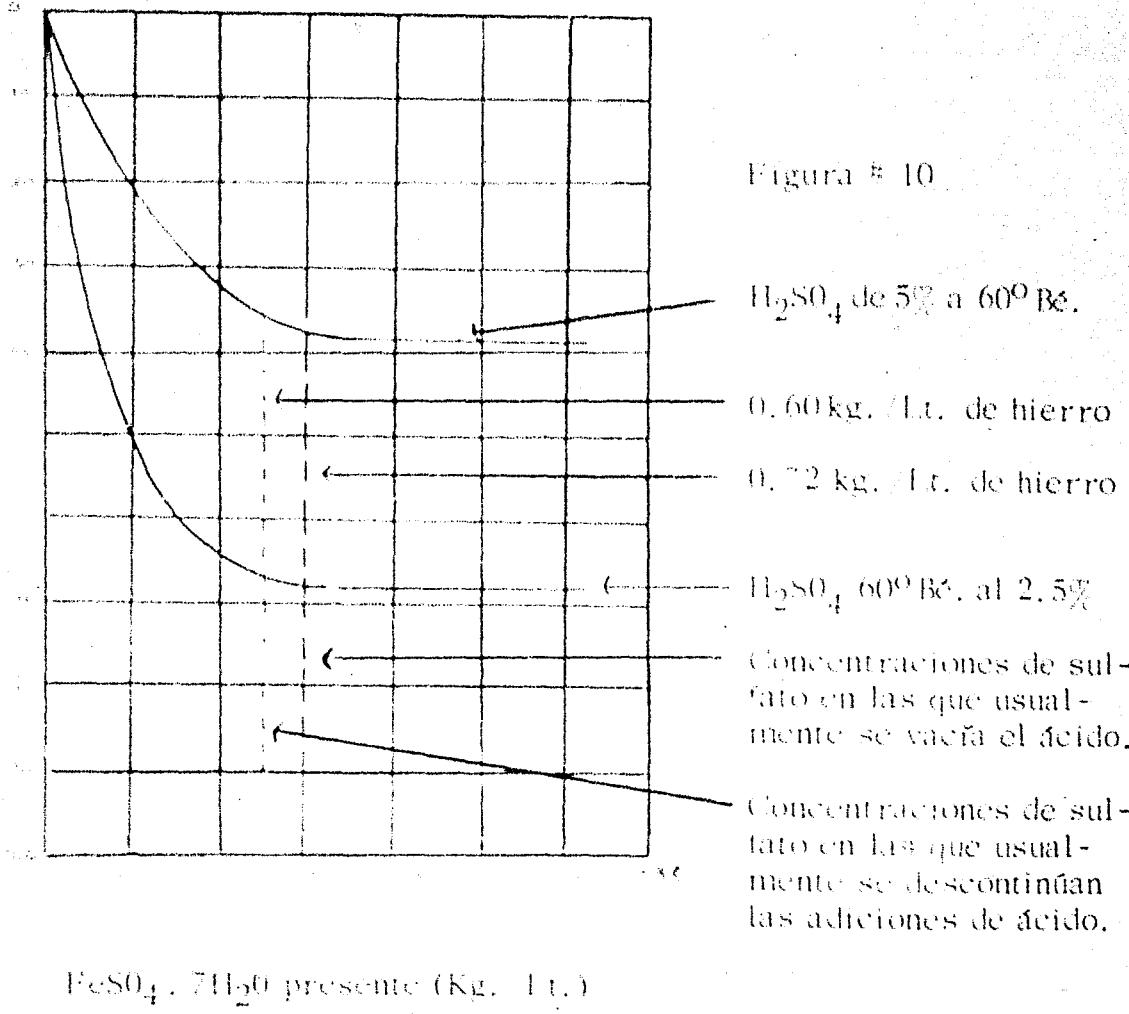
Las pequeñas cantidades de incrustación y las grandes cantidades de metal que se disuelven en el ácido forman sulfato ferroso en solución. La presencia de este sulfato ferroso tiene un marcado efecto en la desnrustación, pues retarda la acción removedora de la incrustación, haciendo actuar al baño como si la cantidad de ácido hubiese sido reducida (efecto de la variación de la cantidad de sulfato en el baño - Figura # 10).

Debido a esta acción retardadora del sulfato ferroso, los baños desincrustantes se eliminan antes de que hayan disuelto suficiente hierro para que queden saturados.

#### Tiempo.

Para que el ácido penetre a la incrustación y la empuje o sople fuera, se requiere algo de tiempo, y aún mayor tiempo es necesario para aflojar la incrustación más profunda.

Reducción de la actividad del ácido (en %), debido al hierro disuelto



Efecto de la concentración de sulfato de hierro en el ataque de una solución al 2½ y al 5% en volumen de ácido sulfúrico a 60° Be, en acero. Temperatura 86° C.  
Tiempo desincrustante: 15 minutos.

1 Kg. de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  equivale aproximadamente a 0,75 Kg./l.t. de Hierro.

Para poder remover la incrustación se deberá dejar el ácido en contacto con ella tanto tiempo como sea necesario.

### Agitación.

Los factores de cualquier característica actuarán más rápido, con agitación, esto se ve claramente al analizar al ácido en contacto con cualquier parte de la superficie ya que desincrustará más y más sulfato perdiendo su poder rápidamente (Figura # 10).

Mientras más rápido se pueda tener ácido fresco en contacto con la superficie y el sulfato contaminante sea dispersado a través de la solución alejándolo del metal, la desincrustación será mayor. La agitación puede también servir al lavar partículas de incrustación atlopadas del metal y así exponer nuevas áreas frescas a la acción del ácido. Esto también puede lograrse por medios mecánicos tales como cepillos.

La agitación en los baños puede producirse mecánicamente al mover el material a través de la solución como en los métodos continuos o semi-continuos descritos anteriormente.

La agitación también se obtiene al mover la solución posteriormente a que esté estacionaria en el tanque.

La forma más usual de agitación es la producida por el vapor empleado para calentar el baño, el cual puede ser descargado a través de hoyos en la tubería de plomo cerca del fondo del tanque, o por medio de un inyector que se localiza generalmente al final de la tina de desincrustación.

Por medio de un calentador que se encuentra sumergido, se proveen tanto calor como agitación violenta, el calor formado por el gas en combustión es transmitido a los baños desincrustantes a través de las paredes de la cámara de combustión que se localizan en el fondo del tanque desinrustante y de donde los productos de combustión son descargados a la solución junto con aire comprimido.

Considerando los efectos de la concentración del ácido, baño, temperatura, agitación y la acción retardadora del sulfato ferroso, se puede establecer un método adecuado para la operación del baño.

Exhibido a que un baño recién preparado no contiene sulfato ferroso, éste puede ser operado a una temperatura relativamente baja y con una cantidad de ácido de 2 a 20% en volumen que serán necesarios para complementar la desinrustación en un tiempo determinado.

Al acumularse ya sea por medio de un aumento de concentración o por medio de un aumento de temperatura del baño, el hierro puede retardar la acción desincrustante o acelerarla.

Ambos métodos se emplean frecuentemente, sin embargo el método más usual consiste en mantener la concentración del ácido constante y aumentar la temperatura para así eliminar o disminuir la acción retardadora del sulfato ferroso.

Se encontró que una vez que los baños desincrustantes hayan disuelto cerca de 0,300 Kg. (1 t.) de sulfato ferroso su propiedad removedora de incrustación

se habrá reducido también apreciablemente (Figura # 10).

Es en este punto ó cerca de este punto cuando los obreros dejan de añadir ácido para que el que queda sea consumido lo más posible en una desincrustación útil quedando la menor cantidad de sobrante que es eliminada en el drenaje. Para eliminar el acero debidamente debilitado y el sulfato ferroso que se continúa acumulando, se sube gradualmente la temperatura del baño, hasta llegar al punto de ebullición, usándose el baño mientras desincruste en un tiempo determinado, en este momento se le elimina. De esta manera, la fuerza ácida podrá ser reducida markedly y por medio de un control cuidadoso de los baños utilizados, se podrá hacer un ahorro substancial en el ácido.

### TRATAMIENTO DEL METAL DESINCROSTADO

Lavado en frío. Cuando se remueve el metal del baño desincrustante, una película delgada de ácido y sales quedan adheridas. Ambos ácido y sales, (con excepción de algunas producidas por el ácido fosfórico), ayudan a que se desarrolle el herrumbre y por lo tanto deberán ser totalmente eliminados antes de que sequen. Para esto se debe contar con una gran cantidad de agua y tanques de acero, madera o concreto donde se puedan lavar las piezas, aunque también se puede emplear una manguera.

El material desincrustado deberá ser lavado rápidamente, especialmente si el ácido está caliente, debido a que si la película seca es difícil enjuagar los residuos, que causarán problemas en todas las operaciones subsecuentes.

Empleo Caliente Final - Neutralización. - Una vez que se haya removido o cuando menos diluido el aceite y las sales de hierro, el metal deberá ser tratado apropiadamente para las operaciones a que habrán de seguir.

A continuación se dan varias razones por las cuales hay que tratar el material desmarrillado ya enjuagado:

1. Para Evitar que el Material se Oxide.

Se usan soluciones alcalinas débiles, de 2 a 4 cm<sup>3</sup>/l.t., de carbonato de sodio o de fosfato trisódico en un enjuague hirviendo seguido al enjuague frío. La superficie alcalina resultante no se oxidará rápidamente, pero si se ha de almacenar por un largo período de tiempo o si se va a dejar a la intemperie, se deberá aceitar esta superficie, (aunque este tratamiento no es el apropiado si va a pintarse).

2. Para Preparar el Material para su Pintado.

La pintura no se adhiere bien y se amolla en una atmósfera húmeda si se aplica a una superficie alcalina y aún si ésta es neutra. Para que una superficie pueda ser pintada, deberá presentar un pH de 3 a 5.

También es importante el saber qué ácido empleamos para conseguir el pH adecuado. Los ácidos fosfórico y crómico o una mezcla de ambos, producen los mejores resultados. El ácido muriático o sulfúrico no deberá ser usado, ya que sus residuos favorecen a la oxidación bajo la pintura.

La limpieza del enjuague hirviendo es muy importante, ya que en este punto es donde una superficie limpia indebidamente puede ser echada a perder antes de ser pintada. Este baño deberá ser cambiado frecuentemente y el baño deberá limpiarse antes de preparar un nuevo baño.

3. Para Limparlo convenientemente para un Galvanizado en Caliente. -

Todo trabajo que vaya a ser galvanizado en caliente o electro-depositado, deberá ser limpiado de nuevo, inmediatamente antes que sean aplicados los recubrimientos metálicos con objeto de poder remover las películas delgadas de oxidación o las manchas de agua, que se forman normalmente y en cada galvanizado, el poder dejar cloruros en la superficie. Para este propósito generalmente se emplea ácido muriático, diluido, (almacenado en tanques de madera), justamente antes que el material sea sumergido en el cinc fundido.

4. Para Mantenerlo en Condiciones Limpias antes de Estañarlo o Cromarlo. -

Las láminas o materiales que deberán ser recubiertos con cinc fundido después de haber sido desincrustado y enjuagado se almacenan en recipientes metálicos que generalmente contienen ácido muriático muy diluido. Aunque el estaño se vaya a efectuar inmediatamente después que el material haya sido desincrustado en ácido sulfúrico, éste deberá ser sumergido en ácido muriático diluido ya que los residuos de sulfatos evitan el estañado, mientras que los residuos de cloruros lo favorecen.

5. Para Recubrirlo antes de Troquelarlo.

Productos tales como alambre y lingotes que van a ser rolados o troquelados en frío, después de haber sido desinrustados y enjuagados en frío, son generalmente bañados una ó varias veces en un baño caliente de óxido de calcio con el doble propósito de neutralizarlo de residuos ácidos y para facilitar el desarrollo de una capa de óxido de calcio en la superficie, la que facilita el troquelado. El óxido de calcio es poco soluble en agua y menos en la solución. La pequeña cantidad que se disuelve, junto con la cantidad mayor que no se disuelve es convertida en sulfatos y carbonatos de calcio que recubren el material y que una vez que éste se haya secado, aumenta la adherencia de los lubricantes de troquelado.

El calzado se consigue al sumergir el material enjuagado en un baño caliente de óxido de calcio, tantas veces como se requiera para el desarrollo del grosor deseado de películas de cal, a continuación deberá ser secado.

Últimamente se está empleando el borax en lugar del óxido de calcio y así se obtienen mejores resultados con capas de fosfato con un lubricante apropiado.

Para preparar cables de alambre, para rolado ó troquelado antes se horneaba en túneles a temperaturas de cerca de 1490° C. durante horas con el doble propósito de secar la cal y expeler el hidrógeno. El tiempo se ha reducido considerablemente con el desarrollo de nuevos inhibidores y ahora los

cables de alambre se secan durante unos cuantos minutos en hornos tipo "flash".

## ANALISIS DE BAÑOS DESINCROSTANTES CON APARATOS DE LABORATORIO

Frecuentemente se hace referencia a la fuerza de un ácido. Esto no puede determinarse como anteriormente se hacía, por medio del gusto ni por medio de un hidrómetro, debido a que el ácido y las sales de hierro en la solución afectan su lectura. Se pueden utilizar tanto aparatos de laboratorio como métodos de laboratorio para titilar ácido y hierro en soluciones de baños desincrustantes. En acerías es común que estos aparatos se instalen cerca de la solución desincrustante o en tanques cubiertos, haciendo titulaciones a intervalos regulares, checando que el ácido sea agregado en cantidades medidas que son gráficas a fin de poder mantener el baño en su concentración adecuada.

### Equipo:

|                                 |                               |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 1 gradiilla                     | 1 cilindro de medida de 5 ml. |
| 2 matraces de vidrio de 250 ml. | 2 buretas de 25 ml.           |
| 2 agitadores de vidrio          | 1 pipeta de 1 ml.             |
| 1 botella indicadora de vidrio  | 1 pipeta de 5 ml.             |

### Reactivos:

Solución de hidróxido de sodio 1,0 Normal

Solución de permanganato de potasio 0,1 Normal

Indicador de naranja de metilo (1 gr. por cada Lt. de agua)

Ácido sulfúrico concentrado Q. P.Determinación de Porcentaje de Ácido Sulfúrico por volumen y Cantidad enPeso.

1. Se transfieren con una pipeta 5 ml. de muestra de la solución desincrustante a un matraz limpio de 250 ml.
2. Se añaden 100 ml. de agua destilada y 2 ó 3 gotas de indicador Naranja de metilo.
3. Se llena una bureta con solución 1.0 Normal de hidróxido de sodio.
4. Se agita la muestra constantemente y se titula añadiendo poco a poco la solución 1.0 Normal de hidróxido de sodio, hasta que el color vire de rojo a amarillo.
5. Se lee en la bureta la cantidad en mls. de solución cáustica empleada.

Cálculos. La cantidad de soda en mls. utilizada (en el paso 5) multiplicada por el factor apropiado (Tabla de abajo), nos dará la cantidad deseada de ácido sulfúrico 60° ó 66° Bé.

|                       | Ac. Sulfúrico 60° Bé. | Ac. Sulfúrico 66° Bé. |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Porcentaje en volumen | 0.873                 | 0.740                 |
| Gramos por 100 ml.    | 1.053                 | 1.263                 |
| (Libras por 100 gal.) | (8.771)               | (10.525)              |

## Determinación de porcentaje de ácido muriático por volumen y cantidad en peso.

1. Se miden con una pipeta 5 ml.; de la muestra de solución desincrustante y se transfieren a un matraz de 250 ml.
2. Se añaden 100 mls. de agua destilada y 2 ó 3 gotas de solución indicadora de Naranja de metilo.
3. Se llena una bureta con solución 1.0 Normal de hidróxido de sodio.
4. Agitando la muestra constantemente se titula con solución 1.0 Normal de hidróxido de sodio hasta que vibre del color rojo al amarillo.
5. Se leen en la bureta la cantidad de mls. de solución 1.0 Normal de hidróxido de sodio empleada.

Cálculos. - El número de mls. de solución utilizados (paso # 5) multiplicado por el factor apropiado (ver abajo) nos dará la cantidad deseada de ácido muriático de 18° a 20° Bé.

|                       | <u>Muriático 20° Bé.</u> | <u>Muriático 18° Bé.</u> |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|
| Porcentaje en volumen | 1.999                    | 2.288                    |
| Gramos por 100 mls.   | 2.319                    | 2.612                    |
| (Libras por 100 gal.) | (19.353)                 | (21.796)                 |

### Determinación de contenido de hierro.

1. Se mide con una pipeta 1 ml. de solución desincrustante y se transfieren a un matraz de 250 ml.
2. Añadiendo 100 ml. de agua destilada, se miden 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado y se añaden lentamente al matraz, con agitación.
3. Se llena una bureta con una solución 0,1 Normal de Permanganato de Potasio.
4. Agitando la muestra constantemente, y se titula hasta que el color cambie a un tono ligeramente rosado que persista quince segundos.
5. Se toma de la bureta la lectura en mls. de solución 0,1 Normal de Permanganato de Potasio usada.

Cálculos. - El número de mls. de Permanganato de Potasio 0,1 Normal empleados, multiplicado por 0,00558 nos dará la cantidad de Hierro (Fe) en g/Lt.)

### ANALISIS DE BAÑOS DESINCRUSTANTES

Este análisis sencillo, por medio del cual se pueden controlar rápida y eficazmente las operaciones desincrustantes, consiste básicamente en aparatos de medición (Figura # 11), calibrados especialmente, cápsulas de reactivos químicos de pruebas, un agitador de vidrio, un termómetro y una tarjeta de instrucciones. Las cápsulas contienen las cantidades apropiadas de reactivos e indicadores para analizar el baño desincrustante. Se requieren dos cápsulas diferentes para cada

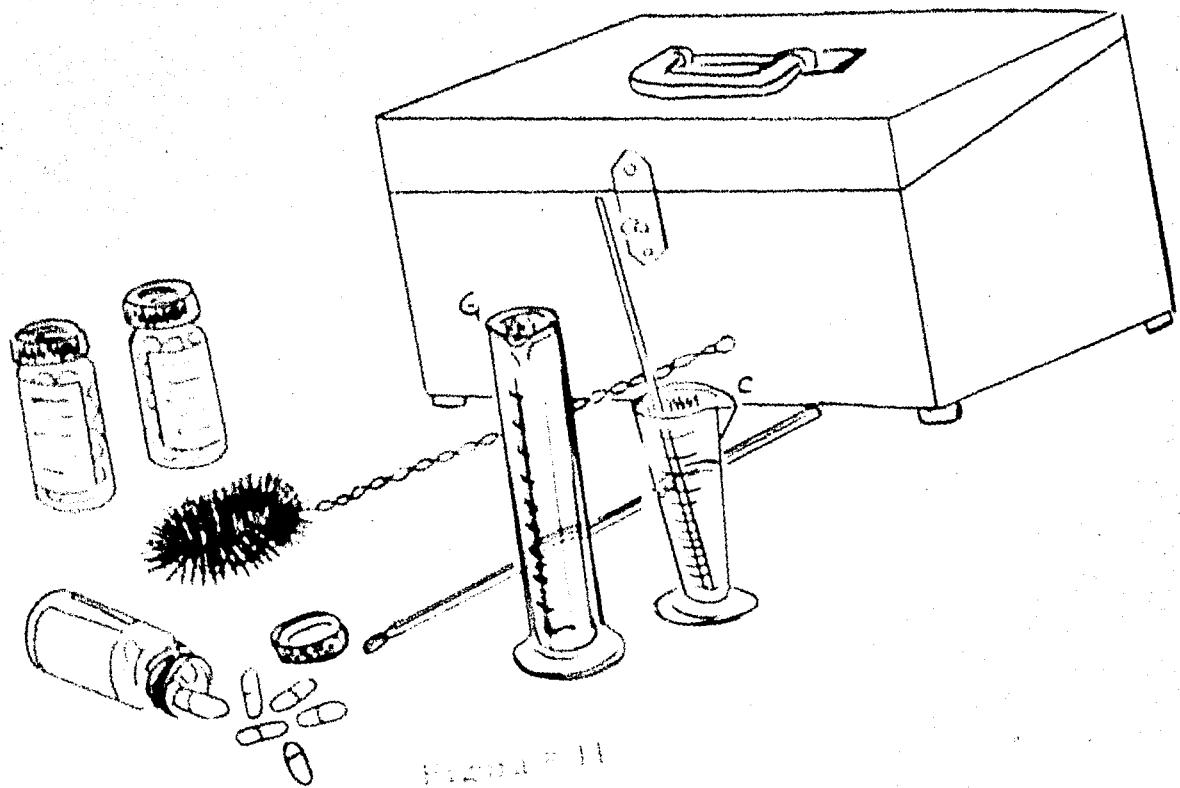


FIGURA # 11

Para el análisis de hierro y cobre se necesita una para la determinación de la concentración del ácido.

Se pueden adquirir cápsulas de prueba para cada uno de los cuatro grados comerciales de ácidos, como lo son el ácido sulfúrico de 60° y 66° Be, el ácido nítrico de 18° y 20° Be.

Es obviamente importante utilizar la cápsula de prueba particular para cada tipo y grado de ácido empleado (Figura # 12).

Figura # 12

El procedimiento de prueba tanto para acido como para hierro consiste sencillamente en diluir una muestra medida del hierro con agua en el cilindro de dilución "G" (Figura # 11) a continuación se vierte el contenido de la cápsula o cápsulas apropiadas, dentro del vaso cónico de pruebas "C" que está calibrado con dos escalas (Figura # 12).

Una de las escalas se utiliza para determinar la concentración del ácido y la otra para determinar el contenido de hierro. La muestra del cilindro de dilución se añade lentamente al vaso cónico hasta que la solución que se encuentra en este vaso, pierde de color. En este punto la concentración del ácido o del fierro estará indicada en la escala correspondiente.

Estatística: El proceso descripto anteriormente podrá ser operado eficazmente,

teniendo a la mano datos para el análisis del baño. Un procedimiento muy sencillo para registrar la concentración y la temperatura del baño desincrustante, su contenido de hierro, cuándo y cuánta cantidad de ácido se le añade, el número de toneladas desincrustadas, etc., es por medio de la tabulación de estos datos a intervalos regulares, ofreciendo para ello una tabla similar a la (Figura 7-13).

De estas tabulaciones se podrá determinar fácilmente el consumo de ácido por tonelada en la semana de trabajo, así como otros datos interesantes. La gráfica nos indicará si el baño ha sido eliminado con un alto contenido de ácido o antes de que se hubiera disuelto suficiente cantidad de hierro. Estas tabulaciones también nos pueden servir para comparar el efecto de diferentes procedimientos desincrustantes, sobre períodos de tiempo lo suficientemente largos para poder establecer curvas definidas.

Hay también otras tabulaciones para comparar un procedimiento con otro o para poder comparar el efecto de un inhibidor a través de la vida de un solo baño.

Las tablas y hojas para cálculos de las Figuras 7-14 y 15 nos facilitan el cálculo del costo necesario por tonelada, o preferentemente por metro cuadrado. Al comprar este valor con dos o más determinaciones se podrán ver de inmediato las ventajas inherentes.

El análisis de baños manteniendo datos sobre ácido, tonelaje, consumo de ácido, etc., proviene de la pérdida de ácido.

Sin embargo, el desincrustar un acido que no ha sido inhibido significa un

## BETTER CRIMINALS

*Journal of Health Politics, Policy and Law*, Vol. 35, No. 3, June 2010  
DOI 10.1215/03616878-35-3 © 2010 by The University of Chicago

### REFERENCES AND NOTES

193. *Leucosia* *leucostoma* *Leucosia* *leucostoma*

1938 - Andean vireo (V. vireo)

1911-12-13-14

19. *Thomomys talpoides* (Gmelin) *Thomomys talpoides* Gmelin

6. 6. 1963. The following are the results of the 1963 survey.

(+) - 1-<sup>4</sup>C-2-hydroxy-3-methylbutyrate (100 mg) — 1 kg.

that can be used to predict the future evolution of the system, and to make the best possible use of the information available.

18. The following table shows the number of hours worked by each employee in the department.

在於此，我們可以說，這就是「中國化」的「新儒學」。

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

（三）（四）（五）

卷之三

10. *Leptodora* sp. (de Vries) (det. Dr. H. J. L. M. van der Valk)

三

23 | *... And when he had said this, he went out. (Matthew 10:42)*  
24 | *... And when he had said this, he went out. (Matthew 10:42)*  
25 | *... And when he had said this, he went out. (Matthew 10:42)*

E T A

卷之三

100

|     |  |                |  |
|-----|--|----------------|--|
| 14  | Aumento de la actividad                                | (28.1) + (3.1) |  |
| 81  | Respiración más rápida, más profunda                   | (2.2) + (3.2)  |  |
| 91  | Alta actividad cardíaca                                | (2.0) + (3.0)  |  |
| 101 | Excreción excesiva, sudoración excesiva                | (2.0) + (3.0)  |  |
| 11  | Alucinaciones y delirios (total anodida) (2.0) + (3.0) |                |  |
| 121 | Alucinaciones y delirios (total anodida) (2.0) + (3.0) |                |  |
| 31  | Musculocutanéos (total anodida)                        | (2.0) + (3.0)  |  |
| 141 | Vomitos y diarrea (total anodida)                      |                |  |

~~ESTO E MAI PIÙ CONGRATULATO AL MESE DI MAGGIO PIASTRA~~

|                                   |  |    |
|-----------------------------------|--|----|
|                                   | A. <i>lutea</i> (L.) Benth. (S. <i>lutea</i> L.) | 61 |
|                                   | <i>lutea</i> (L.) Benth.                         | 62 |
|                                   | <i>lutea</i> (L.) Benth.                         | 63 |
| CULTIVATED IN THE METAL INCUBATOR |  |    |

procesos con mucha desventaja, debido a que, para poder remover la incrustación, es necesario que el ácido disuelva algo del metal que se encuentra abajo de esta incrustación. El ácido sea inhibidor continúa disolviendo al metal después que ha removido la incrustación causando con esto que se pierdan seriamente algunas partes del acero antes que haya sido removida toda la incrustación del mismo; aquí no sólo se pierde metal, sino que también se pierde ácido. Es esta pérdida de ácido y metal, la que se evita al utilizar ácidos desincrustantes con soluciones inhibidoras.

## C A P I T U L O III.

## INHIBIDORES

### QUE ES UN INHIBIDOR Y CUAL ES SU VALOR REAL?

Los primeros inhibidores presentaban una acción controladora en el metal, pero eran extremadamente débiles y se utilizaban principalmente para retener vapores dañinos de la espuma que formaban en el fondo.

Ultimamente se han desarrollado inhibidores que al añadirse en pequeñas cantidades a baños desincrustantes retardan grandemente el ataque del ácido al metal sin afectar la hidrolisis del ácido para remover la incrustación.

A los inhibidores también se les llaman controladores de desincrustación; ya que esto describe más claramente su acción, puesto que hay algunos compuestos químicos como es el caso del uraníno que no sólo previenen el ataque del ácido al metal, sino que también evitan que la incrustación sea removida.

Los inhibidores son compuestos polares orgánicos y complejos, de un peso molecular elevado.

Los inhibidores que se ofrecen a la industria son altamente concentrados y se utilizan en baños desincrustantes en cantidades muy pequeñas, sus concentraciones son del orden de 0,125% a 1,00% por volumen del ácido concentrado.

Hay numerosos grados y tipos de inhibidores desarrollados a fin de poder

presentar una identificación efectiva y selectiva para los diferentes tipos de acero y demás materiales comunes. Unos son líquidos y otros polvos según las necesidades.

poner que el tiempo determina el efecto del sobrevoltaje, o el efecto causado cuando pequeñas partículas de inhibidor son llevadas por el viento hasta la superficie del metal y allí forman una polvoña metálica que actúa como una pantalla que desalga el metal oxidado que éste contiene disolviendo el metal.

Esta película protectora y estacionaria generalmente está formada de moléculas orientadas, debido a las características polares que presenta este radical. Al efectuar esto, se logran dos grandes beneficios: (1) ahorro en ácido, y (2) ahorro en metal. Existe una relación directa entre metal disuelto y ácido consumido y es obvio que cualquier cosa que frene o reduzca el ataque a la base metálica tendrá una consecuencia final que se traduce en ahorro de costo.

## LA DESINCRISTALACION DEL ACERO Y EL COMPORTAMIENTO DE LOS INHIBIDORES CON UNA REACCION ELECTROQUIMICA

La corrosión galvánica puede ocurrir cuando dos metales diferentes están en contacto y comparten iones metálicos con los demás y por esta razón aparecen las diferencias de composición entre los metales y que devuelven como celulas galvánicas, en la superficie de los mismos.

Inhibidor J K

A D E

B F G

Tipo de sustrato: polvo  
adherente

Características: no es soluble en agua  
y se pega a la arena.

Sustrato:  
seco  
adherente

suelo sulfúrico

Temporización:

Algunas horas  
entre 1 y 2

Sustrato:  
para analisis  
de pH  
seco

Algunas horas  
entre 1 y 2

Algunas horas  
entre 1 y 2

Algunas horas  
entre 1 y 2

Jesé,  
característica  
diferenciales

Algunas horas  
entre 1 y 2

Algunas horas  
entre 1 y 2

Algunas horas  
entre 1 y 2

Relación:  
empleada  
normalmente

Algunas horas  
entre 1 y 2



que se produce en la superficie de un conductor eléctrico y son expuestos a un ambiente corrosivo. Existe una diferencia de potencial eléctrico entre diferentes materiales.

Se considera esta diferencia de potencial como un gradiente para pasar corrientes entre diferentes materiales. Este flujo de corriente provoca la corrosión de uno de los metales en el par.

Mientras mayor sea la diferencia de potencial entre dos metales, mayor será la probabilidad de que aparezca una corrosión galvánica.

Es importante notar que la corrosión galvánica cursará dentro de uno de los metales llamado el más "activo" y éste será el que se habrá corroído más en el medio corrosivo, aún si encuentra por sí solo el otro metal teniendo el nombre del metal más "noble".

Las áreas relativas de los dos metales son muy importantes ya que al haber una área mayor del metal más noble (con respecto al metal más activo), se acelera el ataque y viceversa.

La velocidad de corrosión estará dada en función de la naturaleza de los metales y de las substancias corrosivas, así como de la magnitud del potencial eléctrico.

La mayoría de los metales existen en su estado natural como compuestos (óxidos, sulfuros, etc.). Este estado es su estado termodinámico estable.

Al transformar o manufacturar estos compuestos en atenciosos metálicos, su entorno termodinámico no habrá variado ni menos que se haya modificado.

## Serie Galvánica de Metales y Aluminio

### (Metal más Activo o Menos Noble)

Magnesio  
 Magnesio-aluminio  
 Zinc  
 Aluminio 26  
 Cadmio  
 Aluminio 17-Ni  
 Hierro-Nickel  
 Hierro-aluminio  
 Electrotipo - lacado activo Inox, tipo 410  
 Hierro-torpeo-Ni  
 18-8 Cromo-Nickel-hierro (activo) Inox, tipo 304  
 18-8-3 Cromo-Nickel-molibdeno-hierro (activo) Inox, tipo 316  
 Plata, aluminio soldadura  
 Plata  
 Batallo  
 Nickel (pasivo)  
 Inconel Nickel-cromo-aluminio (activo)  
 Plástico aluminio (activo)  
 Latón  
 Cobre  
 Bronce  
 Cobre-nickel-aluminio  
 Monel-nickel-cobre-aluminio  
 Plata soldadura  
 Nickel (pasivo)  
 Inconickel-cromo-aluminio (pasivo)  
 Cromo-hierro (pasiva)-Inox, tipo 410  
 Titano  
 18-8-cromo-nickel-hierro (pasiva) - Inox, tipo 304  
 18-8-3-cromo-nickel-molibdeno-hierro (pasiva) Inox, tipo 316  
 Plásticos aluminio C (pasiva)  
 Plata  
 Gratio  
 Oro  
 Platino

(Aluminio Protegido o más noble)

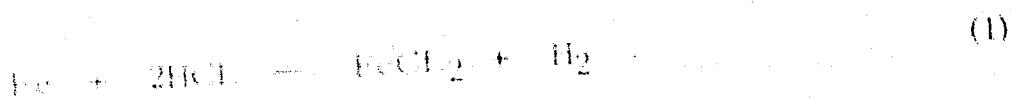
substancialmente la estructura del compuesto (como sucede en las aleaciones). Al experimentar estos procesos al finalmente, tenderán a regresar a su estado natural (si no se protegen) o transformarse otra forma de compuestos.

La corrosión será más rápida cuando los productos sean más estables. Así, que las reacciones termodinámicas tienen lugar.

La mayoría de las reacciones de corrosión son electroquímicas. El material más susceptible visualmente es el hierro, por lo tanto con este metal se ilustrará la teoría de la corrosión electroquímica.

Primero se examinará el comportamiento de hierro en ácido clorhídrico, al entrar en contacto con el hidrógeno y el hierro se disolverá gradualmente en la solución.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



Lo que pasa en la solución es lo siguiente: Al entrar el hierro en contacto con el ácido clorhídrico, la solución se ioniza, el ácido clorhídrico se disocia en sus iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y cloro ( $\text{Cl}^-$ ). Asimismo el cloruro ferroso en solución se disocia en iones ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ), quedando la ecuación 1 representada así:

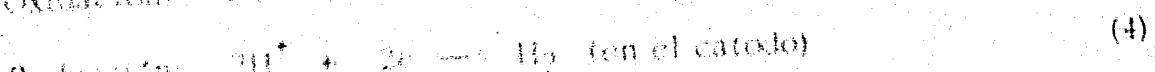
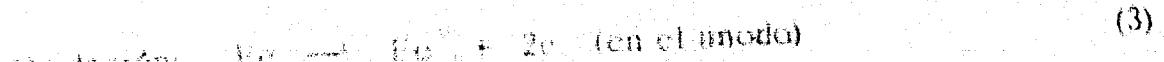


En aquella reacción el hierro se ha convertido a ion ferroso con dos electrones perdidos.

§2

que las cargas positivas y por definición, se dice que el hierro se ha oxidado (pérdida de cargas positivas) y por definición, se dice que el hierro se ha oxidado (pérdida de electrones). Por otro lado, los iones hidrógeno han ganado en un electrón cada uno (adquisición de electrones), y por definición se han reducido (ganancia de electrones). La reacción total se pue-

de separar en dos reacciones:



Reacción total:  $\text{Fe}^{+2} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2$

Tanto la ecuación (3) como la (4) tienen lugar en la superficie del metal.

Tanto la ecuación (3) como la (4) tienen lugar en la superficie del metal. El lugar en donde ocurre la oxidación se define como "ánodo".

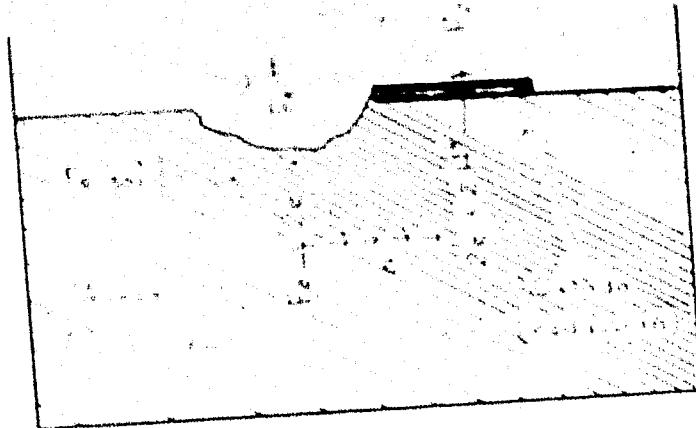
Existe un flujo constante entre las áreas anódicas y catódicas. Los electrones producidos en la ecuación (3) fluyen a través del metal hacia las áreas catódicas para tomar parte en la reacción de la ecuación (4). Los iones hidrógeno que se encuentran cerca del área anódica, no son necesarios allí, por lo que fluyen (bajo la influencia de la diferencia de potencial) hacia el catodo para mantener la reacción de reducción. Existe un circuito eléctrico completo y hay un flujo de corriente del ánodo hacia el catodo; mientras más rápidamente se convierta el hierro metálico a iones terrosos (habrá mayor corrosión) mayor será el flujo de corriente que fluye en esta celda de corrosión.

El mecanismo del ejemplo anterior se puede representar por medio de la

(Figura 16)

## Ataque Electroquímico (o) y (c)

### Corrosión



### Características principales del Ataque Electroquímico

Figura n° 10

Muchas de las veces, el ataque se forma en la superficie metálica que se está conservando. Es más frecuente que los sitios donde se localizan el anodo y catodo cambien de lugar con lo que a una corrosión uniforme.

Las ecuaciones (3) y (4) deben sujetarse a la misma velocidad, a fin de que

se conserve la neutralidad eléctrica del metal. Si para la ecuación (3) también se para la ecuación (4), entonces es más importante en el control de la co-

rrorsión

El comportamiento electroquímico de otros metales y soluciones corrosivas es muy similar a lo que se vio. Los casos de corrosión electroquími-

ca son muy similares excepto que en todos los casos de corrosión electroquímica, la reacción principal consiste en la oxidación del metal (sólido) a su estado ióni-

co en solución acu-



Cuando se disuelve una aleación puede haber varias reacciones anódicas si-

multáneamente. Por ejemplo, en la aleación aluminio-cobre, las reacciones anódi-

cás pueden ser las siguientes:



Las reacciones anódicas de un sistema son fácilmente deduci-

bles, ya que en la disolución de una aleación se disuelven los componentes de la aleación.

Sin embargo, en las siguientes condiciones hay más posibilidades, ya que

pueden ocurrir varios tipos de oxidaciones, como por ejemplo:

La formación de hidrógeno en soluciones acidas.



La reducción de oxígeno en soluciones acidas.



La reducción de oxígeno en soluciones neutras o alcalinas.



La reducción de los iones metálicos.



El depósito de los metales.



Las reacciones de óxido-reducción que las de formación de hidrógeno y las de reducción de oxígeno, tienen la misma función en la corrosión.

En una superficie metálica que se está corroyendo, pueden suceder diferentes reacciones ocurrirán simultáneamente:

Reacciones de óxido-reducción: la corrosión ocurre en metales.

Reacciones de hidrógeno: el hidrógeno difundido en solución.

Algunas reacciones de óxido-reducción que dan lugar positivamente (cationes) en solución.

Algunas reacciones de óxido-reducción que dan lugar negativamente (electrones) en solución.

Este resultado es una situación típica, en donde los electrones resultante pasa a través del metal a la superficie y se pierden que se denominan catodos en donde

se pierden los electrones que se pierden de oxidación. La solución corrosiva deberá

contener especies que puedan perder electrones en el catodo, así como iones

que contienen especies que puedan perder electrones por tránsito por lo tanto esta

entre el catodo y el ánodo se crea un circuito eléctrico por lo tanto esta

solución debería ser un electrólito. Existe un flujo de corriente que fluye a través

de la solución del ánodo al catodo debido a un gradiente que se denomina potencial

eléctrico.

Termodinámicamente para que una reacción se efectúe, deberá de experimentar un cambio negativo de energía libre ( $\Delta G$ ). Para reacciones electroquímicas

casi

(5)

se cumple

que intervienen en la reacción.

se cumplen las siguientes:

potencial de celda. Para que la reacción sea posible, ( $\Delta G_{\text{es}}$  negativo) el potencial de celda E deberá ser positivo.

Para determinar por separado las reacciones en el anodo y en el catodo, véase los siguientes apartados.

### Potencial de Equilibrio entre un Metal y sus Iones en Solución.

Al sumergir un trozo de hierro (sólido) en una solución que contenga iones ferrosos, se establecerá una diferencia de potencial E (Fe/Fe<sup>2+</sup>) existente entre el hierro atómico (sólido) y los iones ferrosos en solución, a este potencial, se le denomina "potencial de media celda", debido a que es el de un electrodo (el anodo) que puede formar la mitad de una celda de corrosión. Existe también un potencial de media celda para las reacciones en el catodo.

El valor de un potencial de media celda dependerá de la concentración de los iones en solución, así si los iones metálicos se encuentran presentes en 1 átomo gramo/l.l. (que es la actividad unitaria) entonces esta media celda será el "Potencial estándard de media celda" y si el valor de éste es conocido, entonces el potencial de media celda a cualquier concentración podrá ser calculado a partir de la ecuación de Nernst.

$$E_A = E_A^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(G_A)^P}{(G_A^{\circ})^P}$$

A) La constante del hidrógeno



es la constante de potencial estándar de media celda de cero volts. Todos los demás potenciales de media celda son medidos con respecto a este valor del hidrógeno.

TABLA # 4

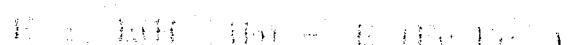
Potenciales Estándard de Oxido-Reducción.

|                                      | Volts.  |
|--------------------------------------|---------|
| $Ag \rightarrow Ag^{++} + 3e$        | + 1.498 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$  | + 1.229 |
| $Ag \rightarrow Ag^+ + e$            | + 0.799 |
| $Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$   | + 0.771 |
| $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ | + 0.401 |
| $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e$        | + 0.337 |
| $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$          | + 0.000 |
| $Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e$        | + 0.250 |
| $Fe \rightarrow Fe^{II} + 2e$        | - 0.440 |
| $Cr \rightarrow Cr^{III} + 3e$       | - 0.744 |
| $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$        | - 0.763 |
| $Al \rightarrow Al^{+++} + 3e$       | - 1.662 |
| $Na \rightarrow Na^{+} + e$          | - 2.714 |

Usando potenciales con Hartmann de óxido-reducción (potenciales redox) porque representan reacciones de oxidación o reducción, según sea el sentido en que se desplazan, es decir potencial de electrones de cada una de ellas será el mismo.

El potencial de celda ( $E$ ) que se utiliza en la ecuación del cambio de energía ( $\Delta G = -F \cdot E$ ) se puede definir como la diferencia de potencial de entre las medias celdas anódicas y catódicas.

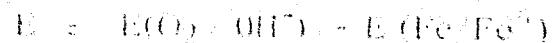
Por ejemplo si sumergieras fierro en una solución ácida:



$$E = +0,440 - (-0,440) = 0,840 \text{ V}$$

De aquí se ve que al ser  $E$  positivo, por lo tanto el valor de  $\Delta G$  en la ecuación (3) es negativo y la reacción se realiza.

Si ahora sumergimos fierro en agua (neutra),



$$E = 0,401 - (-0,440) = 0,841 \text{ V.}$$

Por lo tanto, esta reacción también se realiza y representa la oxidación del fierro en aire húmedo.

Si ahora se considera oro en medio clorídrico el potencial de celda para esta reacción será

$$E = 0 - 1,498 = -1,498 \text{ V.}$$

Así, se tiene que la respuesta a la revisión sobre dice ya que el cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) es de signo positivo. La conclusión anterior es válida para todos los combinaciones de metales con iones metálicos en donde los potenciales de reducción son más positivos que el hidrógeno.

La eficiencia de la celda galvánica que celda está dada por sus potencias parciales de acuerdo:

Indicación: Tenga en cuenta que una celda galvánica opera al 100% de Eficiencia.

1. La presión de hidrógeno del tanque operacional en el anodo no deberá disminuir.
2. La concentración de iones ferruginosos en el baño no deberá aumentar.
3. La concentración de iones hidrógeno en el baño no deberá disminuir.
4. La presión de solución del hidrógeno (potencial) en el catodo no deberá aumentar.

#### Inhibición.

La eficiencia de la inhibición será mayor mientras menos se puedan realizar los factores de 100% de eficiencia en una celda galvánica y como en una desinclusión de corrosión estos factores no se mantienen en el proceso, hay lugar a la inhibición.

Algunas reacciones químicas que la reacción no realice ya que el cambio de configuración del hidrógeno es más positivo. La conclusión anterior es válida para las disoluciones de metales con sus iones metálicos en donde los preciosos metallos se han mostrado más propensos que el hidrógeno.

La magnitud de la actividad en una celda está dada por sus potenciales de redox.

### 4. Elección de condiciones óptimas para la celdula. Operar al 100% de Eficiencia

1. La actividad de hidrógeno (potencial) en el ánodo no deberá disminuir.
2. La actividad en el catódodo no deberá aumentar.
3. La actividad de hidrógeno en el baño no deberá disminuir.
4. La presión desviación del hidrógeno (potencial) en el cátodo no deberá aumentar.

### Inhibición

La eficiencia de inhibición será mayor mientras menor se puedan realizar los factores que intervienen tanto en una celda galvánica y como en una desintegradora.

Si estos factores se mantienen en el proceso, hay lugar a la corrosión.

### Inhibición

La concentración de iones ferrosos aumenta en la desincrustación de tal manera que con un aumento de 10 veces la concentración inicial, hay una reducción de la presión de solución del acero de 0,029 volts.

La concentración de iones hidrógeno en los procesos, disminuye muchas veces a su concentración original si la concentración original habrá una reducción tan grande de actividad del hierro de 0,4988 volts.

La presión de actividad del hidrógeno en el agua aumenta debido a las altas temperaturas existentes en los procesos desincrustantes. Esto se lleva a cabo al utilizar hidrógeno, provocan un aumento en la presión de solución del hidrógeno.

A este fenómeno también se le conoce como sobrevoltaje de hidrógeno. Este ocurren que la presión de solución del acero se reduzca en 0,27 volts.

Si tenemos una suma de todas las reducciones de presión de solución del acero en volts, tenemos que suman 0,357 volts., que si se los restamos a la presión de actividad original del acero (1,400 volts), nos quedarán sólo 0,043 volta como fuerza electromotriz pura que contiene la acción galvánica.

Aquí se puede ver que la eficiencia llega de 100% a sólo 10% o lo que es lo mismo, la inhibición de la acción galvánica es aproximadamente 90% eficiente y esta eficiencia puede aumentar hasta 99% si se usa el inhibidor adecuado.

SOPORTES METÁLICOS PARA ELECTRODO DE LOS ELECTROLYTOS MÁS COMUNES EN SOLUCIÓN NORMAL  
de HClO<sub>4</sub>.

METAL. VOLTAGE Sobre el Hidrógeno EN VOLTS.

|          |      |
|----------|------|
| Cobre    | 0.75 |
| Níquel   | 0.49 |
| Plata    | 0.42 |
| Aluminio | 0.36 |
| Acero    | 0.33 |
| Platino  | 0.29 |
| Aluminio | 0.28 |
| Níquel   | 0.24 |
| Aluminio | 0.19 |
| Platino  | 0.12 |

Efecto de la Inhibición. — El principal efecto producido por una inhibición es el del incremento de presión de solación del hidrógeno en el catodo (sobre voltaje del hidrógeno). Esto se expresa por una pefecta ad. hidrógeno atómico que es absorbido por el metal y que más tarde se libera como hidrógeno molecular.

Causa de la inhibición. — Es indudable que la causa primordial en el aumento de la presión de solación del hidrógeno es la función de oponerse a la presión de solución del metal. Al oponerse inhibiendo a un bajo destino restante, los cationes



## Curvas de Polarización para un Sistema Hierro y Solución Ácida

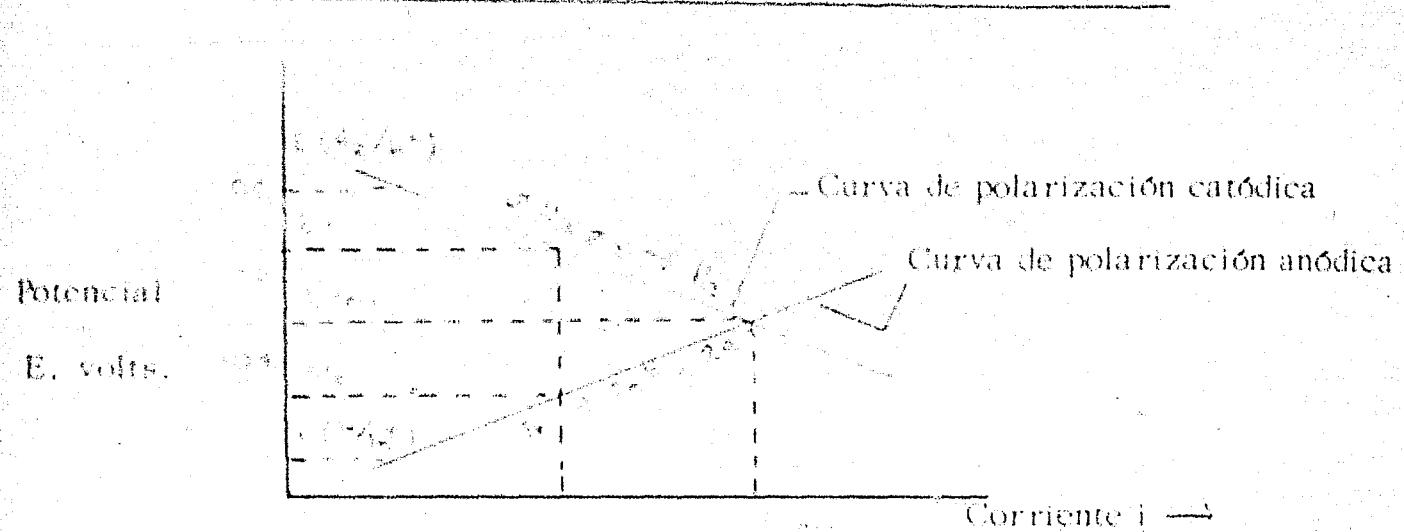


Figura # 17

El flujo de corriente en cada uno punto localizado entre el anodo y el cátodo, estará dado por la siguiente ecuación:

$$i' = (E'e - E'a) / R \quad (6)$$

$R$  = Resistencia total del circuito.

$E'e$  = Potencial catódico.

$E'a$  = Potencial anódico.

El valor de la resistencia  $R$  es pequeño debido a que generalmente el anodo y el cátodo se encuentran muy cerca uno de otro y es por esto que al haber una corriente máxima determinada, la diferencia de  $E'e - E'a$  tiene que ser pequeña, siendo el punto de intersección entre las dos curvas (Figura # 17) en valor bastante aproximado a las condiciones existentes durante la corrosión.

Una vez que un metal ha alcanzado libremente su equilibrio en el medio corrosivo y está siendo corroído libremente, tendrá un potencial de corrosión Ecorr. y una intensidad de corriente entre el anodo y el cátodo de I' corr.

El potencial de corrosión puede ser fácilmente medido experimentalmente, por medio del siguiente aparato (Figura # 18).

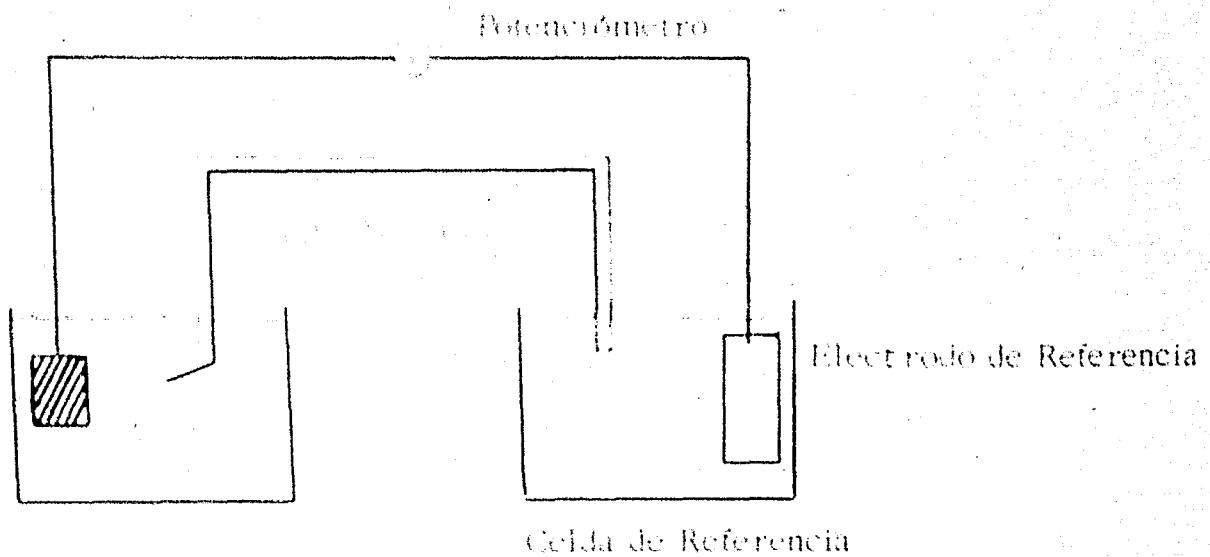


Figura # 18

Aquí se estará midiendo la diferencia de potencial entre un metal en corrosión y sus iones en solución.

La intensidad de corriente en una corrosión, puede convertirse a velocidad de corrosión mediante la siguiente ecuación:

$$R_{\text{med}} = 0.05 \cdot I'_{\text{corr}}$$

Ramon,  $\text{E} = \text{Velocidad de corrosión en milésimos de centímetro/año.}$

I.  $I = \text{Intensidad de corriente microamperes/cm}^2.$

$\rho = \text{Peso equivalente del metal en g.}$

$\rho_f = \text{Densidad del metal en g/cm}^3.$

### Polarización.

Se ha definido polarización como el cambio de potencial de un electrodos al

fluir una corriente de o hacia él. Para un determinado flujo de corriente, este cambio puede ser pequeño o grande (Figura n° 19).

### Efectos de la Polarización en los Electrodos:

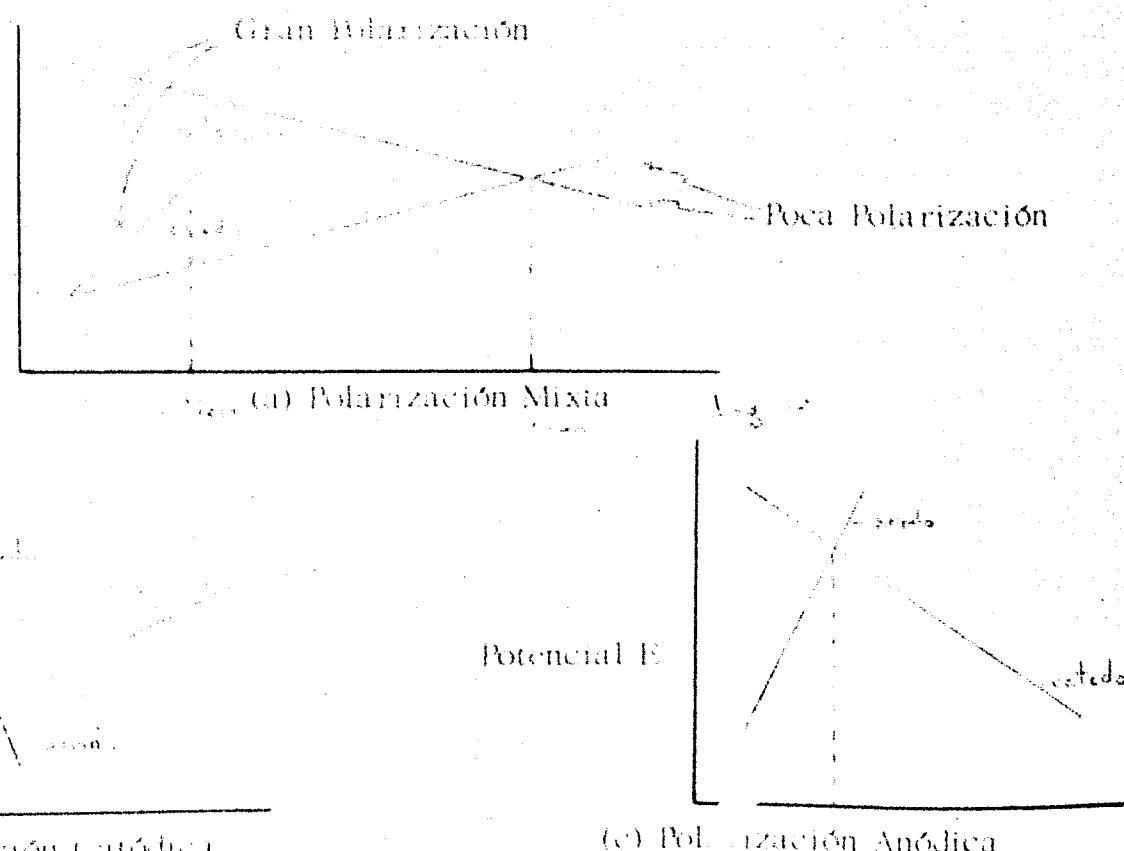


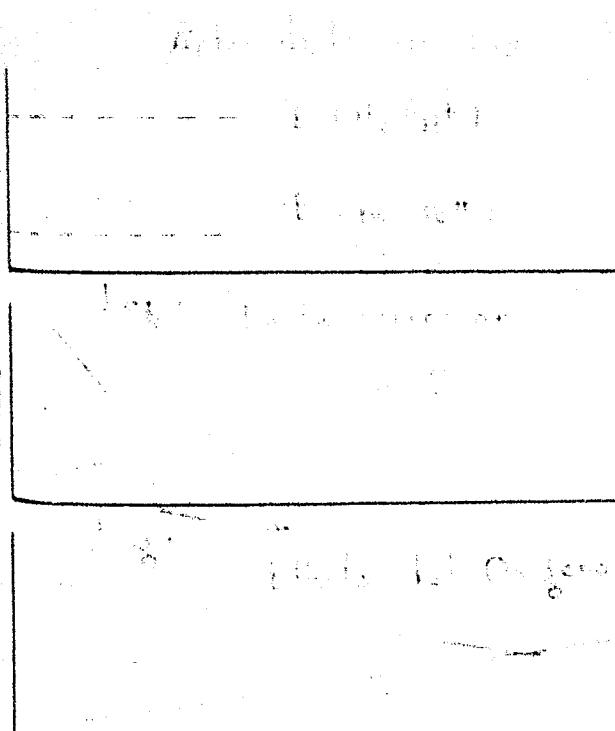
Figura n° 19

Al aumentar el grado de polarización, disminuirá la velocidad de corrosión.

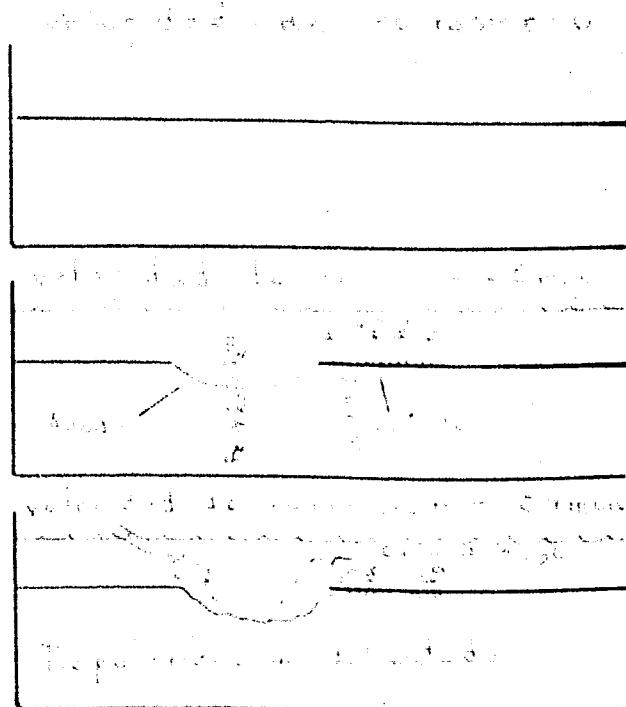
La polarización anódica puede ser mayor o menor a la polarización catódica (Figura # 19 (b) y Figura # 19 (c)), aunque las curvas reales no son necesariamente tan rectas como se ven en los diagramas. Al corroeirse hierro en ácido clorhídrico, se reducen átomos de hidrógeno en el catodo para formar gas hidrógeno.

La molécula de hidrógeno al formarse, ya no es necesaria para la reacción de corrosión si estándar volviendo se suministra en el catodo, ya que evita que lleguen a la superficie y reaccionan otros iones de hidrógeno. Es por esto que el (gas) hidrógeno molecular puede retardar o polarizar la operación de catodo y en estas condiciones la corrosión se verá frenada (Figura # 20).

### CURVAS DE POLARIZACIÓN



### REACCIONES DE SUPERFICIE



Este reacción del hidrógeno depolariza al catodo.

Figura # 20

se adhiere fluoroxigeno. Asimismo combinando con el hidrógeno en la superficie metálica y de eliminando, logrando una mayor velocidad de reducción en el catodo.

El oxígeno no tiene parte activa en la reacción electroquímica, sino que simplemente ha eliminado a proporciones superiores, el cual estaba inhibiendo un ataque posterior y se puede observar en este caso el oxígeno ha despolarizado la reacción. La acción del oxígeno como agente de inhibición, pues del todo exalta, ya que también influirá en otros parámetros del ataque, sin embargo, la (Figura # 20) si nos da una representación física de la magnitud de polarización.

Hay básicamente tres mecanismos para que suceda la polarización y son:

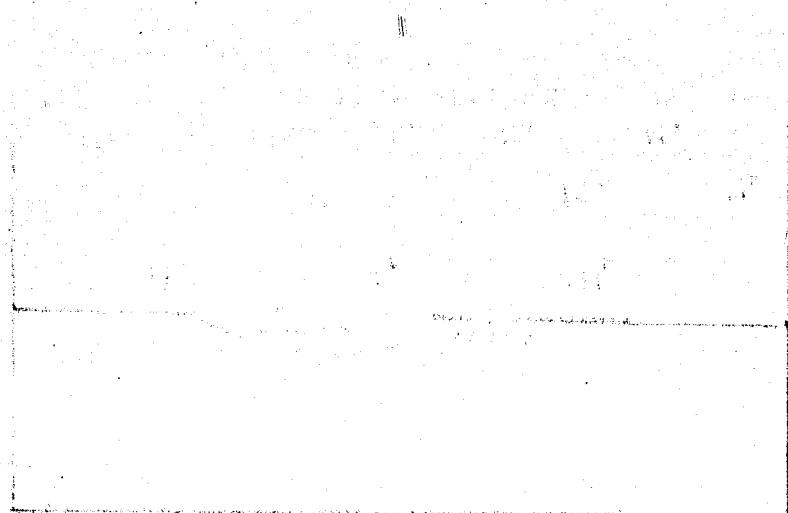
- a) La polarización por activación, es el resultado de un paso lento en la reducción de electrónes en el ánodo o en el catodo. Por ejemplo, al formarse hidrógeno en el catodo ocurre lo siguiente:



El paso 1 ocurre rápidamente, mientras que el paso 2 es generalmente más lento y por lo tanto el que controla.

- b) La polarización por concentración, es el frenado de una reacción, debido a la dificultad que existe de suministrar las especies reaccionantes en la superficie del electrodos. Dependrá de las velocidades de difusión

VBO para reducir al agitar la solución (Figura # 21).



Polarización por concentración; la difusión de los iones hidrógeno hacia el catodo es más lenta que la reacción de reducción.

- c) Polarización debido a las caídas de potencial, o (o caídas de IR) que son las caídas de potencial a través del electrolito (reaccionado en el electrodio y de los productos de corrosión (como son las películas de superficie).

El uso de inhibidores ahorra cerca de 5 Kg. de metal, por tonelada de acero desinrustado.

También puede haber ahorros indirectos, pues cuando se disuelve menos metal, la acumulación de hierro en el baño es menos rápida, prolongándose la vida del

habito y obviamente se puede destruir mayor cantidad de acero.

Hay una relación directa entre metal en solución y consumo de ácido, así que mientras menor metal sea disuelto, menor ácido se necesitará.

Otro ahorro indirecto es el aumento de producción debido al uso de inhibidores.

El acero preparado en ácido que contenga inhibidor nos da una menor pérdida de metal, así como una disminución en la precadura del metal. Precadura excesiva significa metal desprendido y una precadura leve significa pérdidas, ya que el acero resultante no será satisfactorio para las operaciones subsecuentes.

La acción del ácido sobre los óxidos cuando éstos son disueltos, es la de producir sales de hierro y agua. Sin embargo, cuando la base metálica sufre un ataque junto con las sales de hierro, hay una producción de hidrógeno. Se ha demostrado que cuando el metal es disuelto en ácido, se produce un volumen determinado de hidrógeno atómico, consistente de átomos sencillos que se combinan en grupos de dos para formar hidrógeno molecular.

Si la acción del ácido es tan violenta que el hidrógeno no pueda ser disipado de la superficie lo suficientemente rápido, éste será absorbido o disuelto en el acero y por lo tanto, afectado sus propiedades de flexibilidad y ductilidad. Cuando esto ocurre, se desarrolla un fenómeno llamado fragilidad de hidrógeno o fragilidad ácida. Por lo tanto, cuando se usan inhibidores, estos evitan la acción del ácido y de la base metálica en la formación de esta fragilidad de hidrógeno. Puede parecer

que por lo general un gas aparentemente inofensivo pueda tener efectos tan daños en aceros, pero no es así. La cantidad de  $H_2$  generada en una desincrustación influye en la cantidad de este gas que es absorbido por el metal. Hay otras causas que ocasionan la fragilidad en el acero. Una de ellas es la composición química del mismo inhibidor.

Algunos inhibidores que aunque reducen la cantidad de  $H_2$  que se forma, tienden a volver trágicas a ciertas tipos de corrosión con las que conviven, por esto hay que seleccionar el inhibidor apropiado para cada caso.

Esto no es muy difícil, ya que los inhibidores en general pueden ser clasificados en dos categorías que son: a) Para materiales de alta resistencia. b) Para materiales de resistencia moderada. Sin embargo, hay materiales que se ofrecen y deberían ser clasificados como de poca o débil o pobre. Los factores a tomar en cuenta a fin de escoger el inhibidor apropiado son generalmente: para proceso continuo, para proceso en lotes, tiempo de exposición, las diferentes clases de acero por tratar y el medio que se va a emplear. Así cualquier inhibidor se puede usar en procesos continuos, o de lote.

Supongamos que tenemos un caso hipotético en donde empleamos ácido sulfúrico, esto dejará al procedimiento empleado en la práctica y el tipo de acero por tratar como las variables por determinar. Si la operación se refiere a desincrustación de un lote, primero consideraremos un material de alta resistencia, el tiempo de exposición en esta operación es mucho mayor que el empleado en desincrustación continua a una alta velocidad.

Si el proceso de corrosión es de alta velocidad y continuo, aparte de los factores ya mencionados, se debe tener en cuenta la temperatura y la estabilidad del hierro. En condiciones normales por medio de este proceso continuo, uno se encuentra con altas temperaturas y grandes cargas de batidos de hierro. Esto significa que la estabilidad del hierro es muy importante.

## INHIBIDORES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS

Los inhibidores inorgánicos como son los compuestos de arsénico (As) y antimonio (Sb) ya casi no se usan, otros inhibidores inorgánicos como cromatos y nitratos no pueden ser usados en soluciones de baños debido a que la acción de estos inhibidores consiste solamente en la formación de una capa pasivadora de óxido, principalmente en los aniones del metal, estas capas de óxido son solubles en ácidos más fuertes por lo que los agentes oxidantes como lo son los cromatos, ya no tienen un efecto inhibitorio en ácidos y solamente aceleran la disolución del metal por medio de una despolarización del hidrógeno que se está formando.

Hay algunos aniones que son absorbidos preferentemente por los centros activos de la superficie metálica, entre los que se encuentran los cloruros bimurros y yoduros por lo tanto, estos aniones (que en muchos casos son aceleradores de los fenómenos de corrosión) pueden mejorar el efecto inhibitorio en presencia de inhibidores orgánicos (esto se aprecia en el caso de desincrustación de aceros al alto carbono a temperaturas elevadas mediante la adición de cloruro de sodio a la solución de fértil sulfuro).

Estos inhibidores orgánicos que se usan más frecuentemente en las desinrustaciones son compuestos que contienen azufre, oxígeno o nitrógeno. Los que son más solubles en los aceites usados en las desinrustaciones y además, tienen un peso molecular relativamente alto.

En la práctica se ha comprobado que los inhibidores que contienen azufre son útiles principalmente para producir un efecto inhibitor en las desinrustaciones que utilizan ácido sulfúrico, mientras que los inhibidores que contienen nitrógeno son más útiles en baños desinrustantes de ácido clorhídrico. El efecto inhibitor aumenta generalmente al aumentar la longitud de la cadena del compuesto orgánico, pero su eficiencia está limitada por el hecho de que la solubilidad disminuye al aumentar la longitud de ésta cadena.

Hay muchas interacciones entre la molécula del inhibidor y el hidrógeno naciente que se forma al actuar el ácido en el metal, esto puede ocasionar una inhibición secundaria (en donde los inhibidores se forman a partir de esta reacción), sin embargo, esta interacción entre la molécula del inhibidor y el hidrógeno naciente puede también ocasionar una destrucción de la molécula del inhibidor y con esto ocasional una disminución en la acción inhibitoria a mayores temperaturas y concentraciones dadas.

Algunas moléculas de inhibidores no son físicamente absorbidas, sino que son absorbidas químicamente. Estas moléculas bloquen materialmente los centros activos de la superficie del metal, evitando con esto que no estén disponibles para el fenómeno de electroestimulación, es decir, que no sucede en la deposición galvánica

de metal o en la formación de un recubrimiento de fosfato. A veces las moléculas adsorbidas químicamente a la superficie del metal no pueden ser enjuagadas fácilmente, por tanto cuando un inhibidor es demasiado efectivo, interfiera en la posterior formación del fosfato, así que este inhibidor tendrá que ser substituido por otro con una menor efectividad a fin de que pueda ser enjuagado más fácilmente.

La presencia de iones ferrosos en el medio desincrustante es perjudicial, ya que el tacto para una desincrustación aumenta al aumentar la concentración de iones ferrosos. Esto es debido principalmente a una disminución de la actividad de los iones hidroxilo en el medio. Si la solución desincrustante contiene iones ferrosos como impurezas, algunos inhibidores formarán reacciones de óxido-reducción que interferirán con la absorción de los inhibidores.

La rugosidad de la superficie del metal también influye en la acción inhibitoria, ya que cuando más espesa sea la superficie habrá un mayor número de centros activos para la absorción de los inhibidores.

Debido a esto, la acción inhibitoria aumenta al haber mayor rugosidad en las superficies. La presencia de hierro libre o de escamas de incrustación antes o en la operación desincrustante tiene notable influencia entre la reacción de desincrustación y la acción inhibitoria.

La acción protectora de un inhibidor en una desincrustación es diferente a la acción protectora del mismo inhibidor en una superficie metálica bien pulida y depende de la interacción eléctrica existente entre el óxido y la parte del metal.

Muy pocas veces los ácidos con desinflistaciones contienen agentes humectantes, desengomantes o compuestos tensioactivos (espumantes), aparte del inhibidor. Los agentes humectantes y desengomantes tienen un efecto inhibidor insignificante y algunos no lo hacen en lo absoluto. Sin embargo, pueden ayudar a la acción inhibidora o retardadora, dependiendo en la cantidad en que son absorbidos por los centros acídicos del metal. Los agentes humectantes provaden también una superficie más limpia, eliminando partículas de polvo que permiten que los ácidos sean lavados más fácilmente.

Los agentes humectantes también facilitan la penetración de los ácidos a través de las grietas y fisuras de la pintura, así que ocasionalmente se les llama "aceleradores de acción retardadora".

Los espumadores disipadores se usan con el fin de formar una capa estable de espuma sobre la superficie del líquido para ocultar al infierno las salpicaduras de ácido, para conservar el calor del líquido y para minimizar el rociado de ácido.

El tener un buen manto de espuma es deseable, especialmente en los procesos como el de prensado de alambre o alambrón, ya que este trabajo se realiza en tanques abiertos.

La espuma se forma con las burbujas de hidrógeno, el que se forma por el ataque de ácido al metal. La ausencia de un manto de espuma, (cuando se utiliza un compresor de aire) nos indicará que hay una sobre inhibición y por lo tanto se deberá reducir la cantidad de inhibidor en el líquido o usar otro inhibidor con menor

## 4.2.3.2.2. Inhibidores de la corrosión

Un buque inhibidor deberá reunir los siguientes requerimientos, a fin de que sea útil en la desincrustación propuesta.

1. Deberá tener una buena actividad inhibitoria. Aquel compuesto que produce una menor cantidad de hidrógeno, tendrá la mayor actividad inhibitoria al ser usado en el mismo tiempo, temperatura del agua y concentración del ácido.
2. Los inhibidores que utilizan azufre reducen grandemente la formación de hidrógeno, y por lo tanto la frigilidad del hidrógeno del metal, ya que el azufre sulfida el sulfato de hidrógeno con un catalizador negativo en la transformación del hidrógeno atómico a hidrógeno molecular.
3. No deberá retardar la disociación de los óxidos de hierro. De ser posible, deberá acelerar el ataque del agua a los óxidos de hierro.
4. Deberá reducir el tiempo de desincrustación tanto como sea posible. En muchas ocasiones el tiempo de desincrustación de un baño con inhibidor aumenta en un 20 - 30% con respecto a un baño sin inhibidor.
5. Deberá tener características especiales en la formación de un manto de espuma en un rango amplio de temperatura, concentración de cloro y contenido de sales de hierro. La espuma debe tener tiempo suficiente para que sea gruesa y firme de modo que se adhiera a la superficie de incrustación.

6. Detergente soluble a temperaturas altas y no deberá perder su eficacia al calentarse o enfriarse excesivamente para tener una vida útil más larga.
7. No deberá interferir en la recuperación del diente. La regeneración del diente es fundamental visto los agudos efectos de los peróxidos. Esto es sumamente importante particularmente a fin de prevenir contaminación de aguas en ríos o en lagos.
8. Detergente de fácilmente manipulable. Debido a esto, es frecuente que el inhibidor sea mezclado con sales y concentradas a estos se unen venenos como agentes inhibidores. Si el inhibidor se adhiere en forma de polvo, esto involucra el precipitar previo a una mezcla con agua fría. Si el inhibidor se añade al diente con mezcla directa se establecerá:

Ventajas en el uso de inhibidores:

- A) Resultados al diente natural:
1. Facilitan una mejor protección.
  2. Disminuyen la tensión superficial en la dentinificación.
  3. Mayor material disponible después de la desmineralización.
  4. Se elimina el peligro de sobre desmineralización.
  5. El metal no se pierde ni se aplica.
  6. Los inhibidores son estables a altas y bajas temperaturas.
  7. No alteran la microestructura ni las microfisuras, compresión.
  8. Es preferible que el diente esté seco.

### Requisitos para la fundición

1. No se requiere utilizar un material bueno.
2. No es necesario tener una cantidad determinada para desinrustar un determinado peso de metal.
3. La fundición debe hacerse en el menor peso para lograr un mayor tonelaje de acero.
4. Se requiere que esté en la preparación de arena.
5. No se hace la fundición de arena posible.

### Ventajas al utilizar la fundición de arena

1. Se obtiene la fragilidad deseada y el efecto tensorial del metal no se daña.
2. Algunas veces se pierde la resistencia de soporte debido y por lo tanto, se reduce la productividad de la planta y del equipo, mejorándose las condiciones de trabajo con el tema de su mejor utilización.

REGISTRO DE

TRABALHO

## 第十一章

Wetlands in the U.S. - A Status Report

| Purchaser Information |                |              |          |       | Delivery Details |               |               |                 |              |
|-----------------------|----------------|--------------|----------|-------|------------------|---------------|---------------|-----------------|--------------|
| Ref. No.              | Customer Name  | Address      | City     | State | Carrier          | Delivery Date | Delivery Time | Delivery Status | Total Amount |
| 10001                 | John Doe       | 123 Main St  | New York | NY    | UPS              | 2023-09-15    | 10:00 AM      | Delivered       | \$120.00     |
| 10002                 | Jane Smith     | 456 Elm St   | Boston   | MA    | FedEx            | 2023-09-16    | 11:30 AM      | Delivered       | \$150.00     |
| 10003                 | Mike Johnson   | 789 Oak St   | Chicago  | IL    | USPS             | 2023-09-17    | 02:00 PM      | Pending         | \$100.00     |
| 10004                 | Sarah Williams | 567 Pine St  | Seattle  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-18    | 04:00 PM      | Delivered       | \$180.00     |
| 10005                 | David Brown    | 321 Cedar St | Portland | OR    | USPS             | 2023-09-19    | 05:00 PM      | Pending         | \$120.00     |
| 10006                 | Emily Davis    | 654 Birch St | Olympia  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-20    | 06:00 PM      | Delivered       | \$150.00     |
| 10007                 | Robert Green   | 234 Cedar St | Seattle  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-21    | 07:00 PM      | Pending         | \$180.00     |
| 10008                 | Amy White      | 789 Pine St  | Olympia  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-22    | 08:00 PM      | Delivered       | \$120.00     |
| 10009                 | Benjamin Black | 456 Cedar St | Seattle  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-23    | 09:00 PM      | Pending         | \$150.00     |
| 10010                 | Christina Grey | 123 Pine St  | Olympia  | WA    | Priority Mail    | 2023-09-24    | 10:00 PM      | Delivered       | \$180.00     |





## C A P I T A L O W

## C O N C I U S I Ó N E S

En la industria metalúrgica y en los procesos químicos, recientemente se ha incrementado el uso de substancias químicas selectivas llamadas "inhibidores".

Estos inhibidores son empleados en la desincrustación por medio de ácidos de metales ferrosos (y no ferrosos). Con ello se han podido efectuar ahorros substanciales al prevenir gastos innecesarios de ácido y metal en los procesos desincrustantes.

Paralelamente a estos ahorros de ácido y metal se han conseguido:

1. Un aumento en la producción al ahorrar tiempo.
2. Una mejor calidad de los productos terminados.
3. Una optimización en los procesos.
4. Una reducción en los contaminantes de las aguas de desperdicio.
5. Un beneficio económico ya que se requiere menor cantidad de ácido para desincrustar un determinado peso de material, etc.

Por todo lo anterior, considero que el uso de los inhibidores en la desincrustación acida de metales ferrosos (y no ferrosos) reporta grandes beneficios en los procesos industriales.

## C A P I T A L O W I

## BIBLIOGRAFIA

1. Breyman J. L.

"Corrosion Inhibitors"

The MacMillan Co., New York (1963)

2. Chemical Engineering.

"Fundamentals of Corrosion" Michael Henthorne

"Electrochemical Corrosion" Michael Henthorne

"Variation in Yield Corrosion Rates" Michael Henthorne

"Scaling Water" Ronald M. Silverstein, Spencer D. Curtis

"Measuring Corrosion in the Process Plant" Michael Henthorne

"Steel Corrosion" Michael Henthorne

Mayo 17, Junio 14, Julio 26, Agosto 9 y 23, y Septiembre, (1971)

3. Efficient Pickling with "Rodine" (Bulletin No. 13)

American Chemical Plant Company

Ambler, Pennsylvania, September (1952)

4. Evans Clark Richardson

"Introducción a la Corrosión Metálica"

Versión por M. Martín Barceló (1950)

5. Hydrocarbon Pickling

"Inhibitors New Demands for Corrosion Control"

J. M. Brooker - Mayo (1970)

6. Perry John H.

"Chemical Engineers Handbook"

McGraw-Hill, 4th. Edition (1963)

7. Proceedings for Anchem International Metalworking Convention

Tokyo-Japan (1968)

8. Sankaray A.

"The Pickling of Steel and the Behavior of Inhibitors as an Electro-  
chemical Reaction"

American Chemical Paint Co., Ambler, Pennsylvania Sept. (1953)

9. Scully P.

"Fundamentals of Corrosion"

Pergamon Press, Oxford (1966)

10. Shaw, D. J.

"Introduction to Colloid and Surface Chemistry"

Butterworths, London (1966)

11. Second Annual Argentinian Latin American Metalworking Seminar.  
Buenos Aires, Argentina - July 8 - 12 (1968)
12. Speller, Frank N.  
"Corrosion: Causes and Prevention"  
McGraw Hill - New York - (1951)
13. Taft, Herbert Henry  
"The Corrosion Handbook"  
John Wiley and Sons - New York - (1948)
14. Villarreal Dominguez, L.  
Apuntes del curso de Electroquímica  
Facultad de Química - Mexico - (1965)
15. W. Dudlik and W. Machu  
"The role of Organic Chemical Inhibitors in Oil Well Acidizing"  
(Conference) - Amherst, Pennsylvania - U.S.A. and Christian Bigner  
Sweden - (1970)
16. W. Machu  
"Inhibitors in Pickling" - (Conference)  
Wien - Austria - (1970)